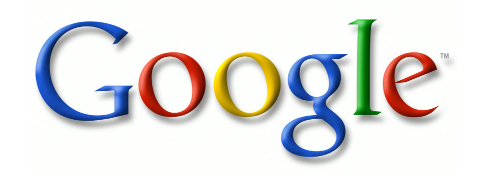


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

QC
425
L6



Digitized by Google



Digitized by Google

SAMMLUNG VIEWEG

TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN DER NATURWISSENSCHAFTEN UND DER TECHNIK

Heft 4

Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem

Von

Dr. St. Loria



FRIEDR. VIEWEG & SOHN BRAUNSCHWEIG

Digitized by Google



Die **„Sammlung Vieweg"** hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten.** Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel,** Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Kosmische Physik (Astrophysik, Meteorologie und wissenschaftliche Luftfahrt — Aerologie — Geophysik):

Herr Geh. Reg.-Rat Professor **Dr. med. et phil. R. Assmann,** Königl. Aeronaut. Observatorium Lindenberg (Kr. Beeskow);

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau)

Herr Professor **Dr. B. Neumann,** Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Elektro-, Maschinen-, Schiffbautechnik, Flugtechnik, Motoren, Brückenbau):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde,** Techn. Hochschule, Stuttgart;

Biologie (Allgemeine Biologie der Tiere und Pflanzen, Biophysik, Biochemie, Immunitätsforschung, Pharmakodynamik, Chemotherapie):

Herr Professor **Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer,** Berlin-Grunewald.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

DIE

LICHTBRECHUNG IN GASEN

ALS PHYSIKALISCHES UND CHEMISCHES PROBLEM

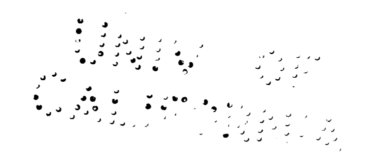
VON

DR. STANISLAW LORIA

PRIVATDOZENT DER PHYSIK
AN DER JAGELLONISCHEN UNIVERSITÄT IN KRAKAU

MIT 3 TEXTABBILDUNGEN UND 1 TAFEL





DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG 1914

Digitized by Google

QC425
L6

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1914, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.



Digitized by Google

ck.

VORWORT.

Die „Sammlung Vieweg" will es sich zur besonderen Aufgabe machen, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien usw., die im Stadium der Entwickelung stehen, durch zusammenfassende Behandlung weiteren Kreisen bekanntzugeben und ihren augenblicklichen Entwickelungszustand zu beleuchten. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Diesem Ziele soll auch die vorliegende Schrift dienen und von diesem Standpunkt aus möge sie beurteilt werden.

Das Problem, mit dem wir uns weiterhin zu beschäftigen haben werden, besitzt schon heutzutage eine überaus reiche Literatur, die sowohl rein theoretische wie auch experimentelle Abhandlungen umfaßt. Wollte man ihm daher eine in historischer und bibliographischer Hinsicht vollständige Monographie widmen, so müßte man ein ziemlich umfangreiches Buch schreiben. Ich bin jedoch der Meinung, daß der Nutzen aus einer so verfaßten Monographie kaum die darauf verwendete Mühe lohnen würde. Manches, was im Laufe der Zeit mit großem Aufwand von Arbeit und Talent erobert wurde, ist schon in die Rumpelkammer der Geschichte übergegangen; viele seinerzeit entwickelten Rechnungsmethoden sind inzwischen Allgemeingut geworden und werden heutzutage in der Werkstätte der Wissenschaft vielfach gebraucht. Die noch so interessante Frage nach der Entstehungs- und Entwickelungsgeschichte der entsprechenden Probleme mag wohl für die Methodologie der Physik von großer Bedeutung sein, ist aber

302223

Digitized by Google

für ihre Zukunft belanglos. Den Leser, der sich etwa für diese Seite des Problems interessiert, will ich auf das „Handbuch der Spektroskopie“ von H. Kayser und insbesondere auf den Artikel „Dispersion“ von A. Pflüger verweisen. In der vorliegenden Abhandlung will ich indessen versuchen, eine sorgfältige Revision aller in bezug auf Refraktion und Dispersion des Lichtes in Gasen gesammelten Erfahrungen vorzunehmen, in der Hoffnung, unseren gegenwärtigen Wissensschatz auf diesem engen Gebiete vom Standpunkt eines der Grundprobleme der modernen Optik, des der Atomstruktur, beleuchten zu können.

Wir werden demgemäß die Methoden und die Resultate der Messungen von Brechungsexponenten der Gase beschreiben, die Abhängigkeit dieser physikalischen Konstanten von dem Druck, der Temperatur, der chemischen Zusammensetzung des Gases und der Wellenlänge des Lichtes näher untersuchen und dabei immer die Frage im Auge behalten, was wir über die Struktur der Materie aus der Schicksalsgeschichte der sie durchdringenden Lichtwellen erfahren können.

Es lag in der Natur der zu behandelnden Probleme, daß sich diese Schrift nicht ausschließlich an Physiker, sondern insbesondere auch an Chemiker wendet. Ich sah mich deswegen genötigt, einen kurzen zusammenfassenden Bericht über die modernen Dispersionstheorien meinen weiteren Ausführungen vorauszuschicken. Da jedoch die Dispersionstheorie heutzutage schon in manchen Lehrbüchern der Optik und der Elektronentheorie ausführlich behandelt wird, so konnte ich mich auf das nur Allerwichtigste beschränken und will auf Vollständigkeit in dieser Hinsicht keinen Anspruch erheben.

London, im Dezember 1913.

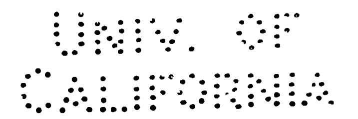
S. Loria.

Digitized by Google

Inhalt.

Digitized by Google

Digitized by Google


UNIV. OF CALIFORNIA

Einleitung.

Die Lichtwellen werden durch die Materie selektiv in doppelter Weise beeinflußt: es wird in der Materie die Phase und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwingungen geändert und ihre Amplitude verkleinert. Der Grad dieser Änderungen hängt von der Wellenlänge ab. Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Äther (c_0) zu seiner „Geschwindigkeit im materiellen Medium" (c) wird durch eine, nur von der Natur des Körpers und der Wellenlänge abhängige Zahl, durch den sogenannten Brechungsindex

$$\nu = \frac{c_0}{c}$$

bestimmt. Der Ausdruck „die Geschwindigkeit des Lichtes in der Materie"

$$c = \frac{c_0}{\nu}$$

soll sich dabei auf die „Phasengeschwindigkeit[1]" im Gegensatz zur „Frontgeschwindigkeit" der Welle beziehen. Bei allen Interferenzerscheinungen, bei der Dispersion, Absorption und vielen anderen optischen Phänomenen kommt eben nur diese Phasengeschwindigkeit in Betracht.

Bekanntlich wird der Brechungsindex geometrisch durch das Verhältnis der Sinus des Einfalls- (α) und des Brechungswinkels (β)

$$\nu = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

definiert. Seine physikalische Bedeutung tritt deutlicher zutage, wenn man bedenkt, daß die Frequenz der Lichtschwingungen (n) von der Natur des Mediums unabhängig und nur durch die Bedingungen der Strahlungsemission gegeben ist. Man ersieht daraus,

[1]) A. Sommerfeld, Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Weber-Festschrift, S. 338 (1912).

Digitized by Google

daß der Brechungsindex als Maß des Verhältnisses der Wellenlänge im Vakuum zur Wellenlänge in der Materie dienen kann:

$$\nu = \frac{\lambda_0}{\lambda}.$$

Die Differenz $\nu - 1$ sagt demnach aus, um welchen Bruchteil ihrer Länge λ_0 die im Äther sich fortpflanzende Welle kürzer wird, sobald sie in die Materie eindringt. Der Ausdruck $(\nu - 1).10^6$ wird als Brechungsvermögen oder Refraktion des Mediums bezeichnet. Seine physikalische Bedeutung ist einfach die: er zeigt an, um welchen Bruchteil ihrer Geschwindigkeit c die Fortpflanzung der Lichtwelle in der Materie beschleunigt werden müßte, um dieselbe Geschwindigkeit wie im Vakuum zu erreichen.

Der Einfluß, welchen die Materie auf die Amplitude der Schwingungen ausübt, kommt in der Extinktion des Lichtes zum Vorschein.

Es falle das Licht auf eine homogene Substanz mit der Intensität J_0; nachdem es eine Schicht des Körpers von der Dicke λ durchdrungen hat, hat es die Intensität:

$$J = J_0 e^{-4\pi\varkappa}.$$

Hier bedeutet e die Basis der natürlichen Logarithmen, $\varkappa$ eine von der Natur des Körpers und der Wellenlänge abhängige Konstante, welche von Cauchy als Extinktionskoeffizient bezeichnet worden ist.

Zur Charakteristik des Verhaltens der Materie dem Licht gegenüber genügt es demnach, den Verlauf des Brechungsexponenten $\nu = \nu(\lambda)$ und des Extinktionskoeffizienten $\varkappa = \varkappa(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge kennen zu lernen.

Von besonderer Wichtigkeit erscheinen diese Konstanten, sobald man die durch sie ausgedrückte optische Charakteristik der Materie vom Standpunkt der Maxwellschen Lichttheorie beurteilt und mit den neuesten Errungenschaften der Physik in Beziehung setzt.

Einerseits sind wir nämlich gewohnt, die Lichtwelle als eine elektromagnetische Störung aufzufassen, andererseits aber wird uns durch die radioaktiven Vorgänge, das Zeemanphänomen, den photoelektrischen Effekt, die Serienspektra und viele andere Erscheinungen nahegelegt, uns das Atom als eine äußerst komplizierte Konstellation negativer, an eine näher nicht bekannte positive Ladung gebundener Elektronen vorzustellen. Es wird in Anbetracht dieser Vorstellungen und Tatsachen die Vermutung

Digitized by Google

wach, daß es wohl möglich sein müßte, aus den Änderungen, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Intensität des Lichtes im materiellen Medium erfährt, auf die Einzelheiten der Atomstruktur zu schließen. Wir fragen: Was wird uns auf diese Weise von den Geheimnissen des Atoms verraten? Was dürfen wir über die Struktur der Materie zu erfahren hoffen? — Es ist die Aufgabe der Theorie, diese Fragen zu beantworten.

Erster Abschnitt.

Elektromagnetische Dispersionstheorien.

Die Maxwellsche Theorie. Die Maxwellsche Theorie des Lichtes basiert auf der Behauptung, daß jedes homogene Medium durch drei konstante Größen: die Dielektrizitätskonstante (ε), die Permeabilität (μ) und die Leitfähigkeit (σ), erschöpfend charakterisiert werden kann. Demgemäß führt sie auch im Fall durchsichtiger, unmagnetischer Substanzen zu einer einfachen Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstante:

$$\nu^2 = \varepsilon.$$

Diese sogenannte Maxwellsche Relation stimmt ziemlich gut mit der Erfahrung im Gebiet langer Wellen überein. Die Messungen des Brechungsexponenten der Hertzschen Wellen im Wasser ergaben für ν^2 den Wert 80; aus den besten Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante des Wassers folgt die Zahl 81. Nach den Bestimmungen von Rubens und Nichols[1]) sind auch die Brechungsexponenten ν_∞ für Flint, Flußspat, Steinsalz, Quarz und Sylvin nahezu gleich der Quadratwurzel ihrer Dielektrizitätskonstanten (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	ν_∞^2	ε
Flint	6,77	6,7 —9,1
Flußspat	6,09	6,8 —6,9
Steinsalz	5,18	5,81—6,29
Quarz	4,58	4,55—4,73
Sylvin	4,55	4,94

1) Rubens u. Nichols, Wied. Ann. 60, 418 (1897).

Digitized by Google

In schwach brechenden Körpern mit geringer Dispersion, z. B. in Gasen, läßt sich die Maxwellsche Beziehung auch im Bereich kürzerer Wellen mit großer Annäherung aufrecht erhalten. Sieht man nämlich von der geringen Dispersion der Brechungsexponenten solcher Gase, wie Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, vorläufig ab und vergleicht die für das ganze sichtbare Spektrum geltenden Mittelwerte ihrer Brechungsexponenten mit der Quadratwurzel der Dielektrizitätskonstanten, so findet man immer noch eine im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung:

Tabelle 2.

Gas	ν	$\sqrt{\varepsilon}$ [1])
Luft	1,000 294	1,000 295
Wasserstoff	1,000 138	1,000 132
Kohlensäure	1,000 449	1,000 473

Stellt man jedoch die Dielektrizitätskonstante des Wassers, des Methyl- oder Äthylalkohols mit ihren Brechungsexponenten für gelbes Licht zusammen, so merkt man gleich, daß in stärker brechenden und dispergierenden Körpern die Maxwellsche Beziehung weit davon entfernt ist, ein treues Bild der Wirklichkeit zu gewähren. Noch schärfer tritt ihre Unzulänglichkeit zutage, wenn man die Dispersion selbst ins Auge faßt: die ausgeprägte Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge fällt offenbar ganz aus dem Rahmen der Maxwellschen Theorie heraus. Bedenkt man endlich, daß die charakteristische Behauptung Maxwells: jeder Isolator sei durchsichtig, und nur metallisch leitende Körper hätten die Fähigkeit, Lichtenergie zu absorbieren — im grellen Widerspruch mit der Erfahrung steht, so wird es klar, daß die Erscheinung der Dispersion des Lichtes in der Materie gerade den Anhaltspunkt zur logischen Weiterbildung der ursprünglichen Maxwellschen Theorie bilden konnte.

Diese geschichtlich und logisch geradezu notwendige, atomistische Weiterbildung der Maxwellschen Theorie finden wir in der heutzutage herrschenden Elektronentheorie vor.

---

[1]) L. Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 407 (1873); Wien. Ber. **69**, 795 (1874).

Digitized by Google

Die Elektronentheorie. Die unter diesem Namen bekannte Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes ist von Lorentz[1]), Drude[2]) und Planck[3]) entwickelt worden. In ihr spielen derartige konstante Größen wie ε, μ und σ keine Rolle. Sie waren wohl geeignet, das elektrodynamische Verhalten des Äthers und der Materie makroskopisch zu schildern. Der Lorentzschen Hypothese gemäß soll dieses makroskopische Bild durch ein mikroskopisches ersetzt werden. Alle Erscheinungen, die wir der einfachen, in der Dielektrizitätskonstante ausgedrückten Eigenschaft des Mediums zuzuschreiben gewohnt waren, wollen wir jetzt als ein Produkt gemeinsamer Wirkung vieler gleichzeitig schwingender Elektronen auffassen. Die sogenannte Dielektrizitätskonstante entpuppt sich als ein Schein, welcher wohl der Wirklichkeit ähnlich sein konnte, solange das Feld stationär oder langsam veränderlich war. Schwingt es jedoch hunderte Billionen Male in der Sekunde, so kommt auch seine komplizierte Struktur, die unter der scheinbar einfachen Eigenschaft des Mediums versteckt lag, zum Vorschein. Die mit der Materie verbundenen Elektronen beginnen dann ebenfalls zu schwingen, und durch ihre rasch wechselnden Felder werden die in der Materie sich ausbreitenden Wellen in selektiver Weise beeinflußt.

Ein an die Materie gebundenes, schwingungsfähiges Elektron kann einerseits als ein mechanisches, andererseits als ein elektromagnetisches System aufgefaßt werden. Vom Standpunkt der Mechanik betrachtet, unterliegt es den allgemeinen dynamischen Bedingungen, denen schon die von Maxwell[4]) begonnene, von Sellmeier[5]) und Helmholtz[6]) ausgebildete alte Dispersionstheorie Rechnung trägt.

Wenn ein im Mittelpunkt des Koordinatensystems $(0x, y, z)$ gelegenes Teilchen von der Masse $m = 1$ gleichzeitig der Wir-

[1]) H. A. Lorentz, La theorie de Maxwell etc. Leiden 1892. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam Afd. Deel VI, S. 506 (1898). Proc. Amsterdam, S. 591 (1905). The Theory of electrons, Lpz. 1909.

[2]) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., Lpz. 1906.

[3]) M. Planck, Berl. Ber. 1902, S. 470; 1903, S. 480; 1904, S. 470; 1905, S. 382. Vgl. auch eine zusammenfassende Darstellung aller Theorien in der Abhandlung von L. Natanson, Bulletin de l'Acad. Cracovie, April 1907, S. 316.

[4]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **48**, 151 (1889). [Camb. Calendar 1869.]

[5]) Sellmeier, Pogg. Ann. **143**, 272 (1871); **145**, 399 (1872); **147**, 386 (1872).

[6]) H. Helmholtz, ebend. **154**, 582 (1875).

Digitized by Google

kung zweier, längs der x-Achse wirkender Kräfte, einer restituierenden und einer hemmenden, unterliegt, so bewegt es sich gemäß der Gleichung

$$\frac{d^2 \xi}{d t^2} + 2 k \frac{d \xi}{d t} + n_0^2 \xi = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Hier bedeutet ξ die Entfernung des Teilchens aus der Ruhelage; n_0^2 und k stellen zwei konstante Größen dar. Im Fall einer freien ungedämpften Schwingung entspricht n_0 der Eigenfrequenz; die Konstante k bestimmt den Widerstand, dem die Bewegung des Teilchens unterliegt. Die allgemeine Lösung der linearen Differentialgleichung (1) ist bekanntlich

$$\xi = e^{-kt} \left(A e^{t \sqrt{k^2 - n_0^2}} + B e^{-t \sqrt{k^2 - n_0^2}} \right) \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Ist $k^2 > n_0^2$, so klingt die Bewegung aperiodisch aus. Ist $k^2 < n_0^2$, also $\sqrt{k^2 - n_0^2}$ imaginär, so kann anstatt (2)

$$\xi = e^{-kt} \left(A e^{it \sqrt{n_0^2 - k^2}} + B e^{-it \sqrt{n_0^2 - k^2}} \right) \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

geschrieben werden, wobei, wie üblich, $\sqrt{-1}$ mit i bezeichnet wird. Die physikalische Bedeutung dieser Exponentialfunktion mit imaginären Exponenten tritt deutlicher zutage, wenn man sie mit Hilfe der Moivreschen Formel behandelt und nach entsprechender Bezeichnung der Konstanten A und B in der Gestalt

$$\xi = C e^{-kt} \sin \left(t \sqrt{n_0^2 - k^2} + \gamma \right) \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

niederschreibt. Diese Gleichung drückt bekanntlich eine gedämpfte Schwingung aus. Die Amplitude dieser Schwingung ist nämlich $C e^{-kt}$, ihre Phase ist γ und ihre Periode $\frac{2\pi}{\sqrt{n_0^2 - k^2}}$; sie wird um so größer, je größer das Dissipationsglied k angesetzt worden ist.

Außer den oben erwähnten Kräften kann auf das Teilchen m auch eine äußere in der x-Richtung n mal in der Sekunde periodisch wechselnde Kraft wirken. Die Bewegungsgleichung hat dann die Form

$$\frac{d^2 \xi}{d t^2} + 2 k \frac{d \xi}{d t} + n_0^2 \xi = \Xi \sin t \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

und ihre allgemeine Lösung ist bekanntlich:

$$\xi = \frac{\Xi \sin \delta}{2 k n} \sin (n t - \delta) + C e^{-kt} \sin \left(t \sqrt{n_0^2 - k^2} + \gamma \right) \quad . \quad . \quad (6)$$

Digitized by Google

Das zweite Glied auf der rechten Seite enthält einen mit der Zeit schnell verschwindenden Faktor. Zu Anfang ist demnach die Bewegung recht kompliziert; sie setzt sich aus der Eigenschwingung und einer dem Teilchen durch die äußere Kraft aufgedrängten Schwingung zusammen. Mit der Zeit (theoretisch für $t = \infty$) klingt jedoch die Eigenschwingung ab und es bildet sich eine erzwungene Schwingung von der Frequenz n aus. Die Dynamik dieser Erscheinung ist dadurch charakterisiert, daß zwischen der durch ξ dargestellten erzwungenen Schwingung und der periodisch wechselnden Kraft eine Phasendifferenz δ entsteht, welche durch die Gleichung

$$tg\,\delta = \frac{2kn}{n_0^2 - n^2} \qquad (7)$$

gegeben ist.

Von besonderem Interesse für die Dispersionstheorie ist der Fall des gedämpften Mitschwingens eines zu Anfang in der Gleichgewichtslage ruhenden Teilchens. Die ausführliche Diskussion und die allgemeine Lösung dieses Problems findet man in der Abhandlung von E. Budde[1]): „Zur Theorie des Mitschwingens". Es wird für diesen Fall:

$$\left.\begin{aligned} \xi = A\left(\cos nt - e^{-kt}\cos qt - \frac{k}{q}e^{-kt}\sin qt\right) \\ + B\left(\sin nt - \frac{n}{q}e^{-kt}\sin qt\right) \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

wobei den Buchstaben q, A und B die Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} q &= \sqrt{n_0^2 - k^2} \\ A &= \frac{-2kn\,\Xi}{(q^2+k^2-n^2)^2 + 4k^2n^2} \\ B &= \frac{(q^2+k^2-n^2)\,\Xi}{(q^2+k^2-n^2)^2+4k^2n^2} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

beizulegen ist.

Benutzt man die leicht verifizierbare Beziehung

$$B = -\frac{q^2+k^2-n^2}{2kn}A \qquad (10)$$

so kann nach einigen einfachen Rechnungen ξ in der etwas komplizierteren Form[2]):

[1]) E. Budde, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 121 (1911).

[2]) Vgl. E. Budde, ebend., S. 134 u. 135, Gleichung (46) bis (50).

$q^2 = n_0^2 - k^2$

$q^2 + k^2 - n^2 = n_0^2 - n^2$

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l}\xi = A\left\{2\sqrt{1+f^2}\,sin\frac{n-q}{2}t\,.\,sin\left(\frac{n+q}{2}t + arc\,tg\,f\right)\right. \\ \qquad\left. + h\,sin\left(qt + arctg\frac{1-e^{-kt}}{f-ge^{-kt}}\right)\right\}\end{array}\right\} \cdot (11)$$

ausgedrückt werden. Die Buchstaben f, g, h sind abkürzend:

f für $\frac{n^2 - q^2 - k^2}{2kn}$,

g für $\frac{n^2 - q^2 + k^2}{2kq}$,

h für $\sqrt{(1-e^{-kt})^2 + (f - ge^{-kt})^2}$

eingeführt worden. Die Gleichung (11) läßt sich verhältnismäßig leicht physikalisch deuten: Die gesamte Bewegung von m besteht aus einer Schwingung von der Periode $\frac{4\pi}{n+q}$, deren Amplitude selbst mit der Periode $\frac{4\pi}{n-q}$ variiert. Daraus entsteht eine Schwebung von der Periode $\frac{4\pi}{n-q}$, zu der sich eine schwebungsfreie Schwingung mit veränderlicher Phasenverschiebung gesellt. Aus dieser anfangs sehr komplizierten Bewegung bleibt schließlich (theoretisch für $t = \infty$) die erzwungene Schwingung mit der Amplitude

$$A = \frac{\Xi}{\sqrt{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2n^2}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

übrig. Die Bedingung dafür, daß das schließliche Mitschwingen seine maximale Amplitude erreicht, lautet nach (12):

$$-4n(n_0^2 - n^2) + 8k^2n = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

oder einfacher

$$n^2 = n_0^2 - 2k^2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

Die Elektronentheorie faßt das Atom eines Isolators als eine Konstellation gebundener Elektronen auf. In Anbetracht der äußerst komplizierten Struktur einer solchen Konstellation (wie sie etwa durch die Serienspektra nahegelegt wird) muß man sich vorstellen, daß die Elektronen, aus welchen jede Konstellation besteht, verschiedenen, durch verschiedene Werte der Eigenfrequenz (n_0) charakterisierten Kategorien angehören. Zur Vereinfachung

Digitized by Google

der Bilder stellen wir uns eine Konstellation vor, die aus gebundenen Elektronen einer einzigen Kategorie besteht, und setzen außerdem voraus, daß jede Molekel der Substanz nur ein einziges schwingungsfähiges Elektron dieser Kategorie enthält. Besteht die Volumeneinheit der Substanz aus N Teilchen, so zählt sie auch ebensoviel schwingungsfähige Elektronen. Auf einen solchen Isolator fällt eine elektromagnetische Welle, deren elektrischer Vektor n mal in der Sekunde hin und her schwingt. Unter dem Einfluß der Welle entsteht in der Materie eine Kraft X, durch welche die Elektronen zu Schwingungen angeregt werden. Diese Kraft besteht aus zwei Teilen. Außer dem elektrischen Vektor E, der auf jedes mit dem Elementarquantum der Elektrizität beladenes Elektron mit der Kraft eE wirkt, wird — wie Lorentz[1]) nachgewiesen hat — eine zweite, ebenfalls periodisch mit derselben Frequenz wie E sich ändernde Kraft $\tilde{\omega} P$ hervorgerufen. Sie stammt von der elektrischen Polarisation der mit Elektronen beladenen Teilchen. Es seien mit x, y, z die Komponenten der Verschiebung des Elektrons aus der Gleichgewichtslage bezeichnet. Die Polarisation der Volumeneinheit wird durch einen Vektor mit den Komponenten

$$P_x = Nex, \quad P_y = Ney, \quad P_z = Nez$$

ausgedrückt. Der Koeffizient $\tilde{\omega}$

$$\tilde{\omega} = \frac{4\pi}{3}(1 + \sigma)$$

ist zwar in isotropen Körpern wenig von $\frac{4\pi}{3}$ verschieden, hängt jedoch wegen des Zusatzgliedes σ auch von der Dichte des Körpers, von der geometrischen Anordnung seiner Teilchen, eventuell auch von der Art ihrer Bewegung und von der unbekannten Natur der restituierenden Kraft, d. h. von n_0 ab. Die Größe $\tilde{\omega} P$ kann physikalisch leicht gedeutet werden, wenn man den Ursprung der beiden Kräfte E und X näher ins Auge faßt. Wenn sich in einem aus elektrischen Dipolen zusammengesetzten Isolator eine Welle ausbreitet, so ist die an jeder Stelle wirkende Kraft E zusammengesetzt aus dem Beitrag der Welle und den Beiträgen der Elementarfelder aller einzelnen Elektronen e', e'', e''' usw. Die Kraft X dagegen, durch welche ein gewisses hervorgehobenes

[1]) H. A. Lorentz, The theory of electrons, S. 138, 139 (1909).

Digitized by Google

Elektron, z. B. e', zu Schwingungen angeregt wird, setzt sich zusammen aus dem Beitrag der Welle und den Beiträgen aller Nachbarelektronen e'', e''' usf., mit Ausnahme desjenigen (e'), dessen Bewegung gerade in Betracht kommt.

Für ein in der x-Achse schwingendes Elektron gilt demnach die Gleichung:

$$\frac{d^2x}{dt} + g\frac{dx}{dt} + fx = \frac{e}{m}(E_x + \tilde{\omega} P_x) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (15)$$

Setzt man diese Form der Bewegungsgleichung für ein gebundenes Elektron an, so skizziert man gewissermaßen in allgemeinsten Umrissen folgendes Bild des Atombaues.

Man vermutet im Inneren des Atoms eine quasielastische Kraft, durch welche das Elektron an seine Ruhelage gebunden wird. Die Komponenten dieser Kraft sind

$$-fx, \qquad -fy, \qquad -fz,$$

wo x, y, z die Entfernung des Elektrons aus der Ruhelage längs der drei Achsen bezeichnet und f eine positive, konstante, von der Natur des Atoms abhängige Größe ist. In dieser Größe f offenbaren sich die individuellen Eigenschaften der Atomstruktur; von ihr hängt die Eigenfrequenz der freien ungedämpften Schwingung n_0 ab:

$$n_0 = \sqrt{f/m}.$$

Noch tiefer in das Wesen der Materie führt die hypothetische Behauptung, daß ein im Atom schwingendes Elektron in seiner Bewegung gehemmt wird. Diesen Hemmungsvorgang führen wir wieder auf eine Kraft mit den Komponenten

$$-g\frac{dx}{dt}, \qquad -g\frac{dy}{dt}, \qquad -g\frac{dz}{dt}$$

zurück. Die konstante und positive Größe g drückt die unbekannten dynamischen Eigenschaften jener Elektronengruppierungen aus, die wir Atome zu nennen pflegen; ihr fällt die Verantwortung für die Dissipation der mit dem Poyntingschen Vektor in die Materie herabströmenden Strahlungsenergie zu. Das in der Schwingungsgleichung vorkommende sogenannte Dissipationsglied k

$$k = \frac{g}{2m}$$

muß immer > 0 sein, da jeder Absorptionsberg eine endliche Höhe hat. Auch im Falle vollkommener Resonanz wird die Elongation

Digitized by Google

nie unbegrenzt wachsen. Das Dissipationsglied, wenn noch so klein, muß immer berücksichtigt werden. Von ihm ist auch (abgesehen von dem Dopplerschen Prinzip) die Rechenschaft von der Verbreiterung der theoretisch unendlich schmalen Resonanzgebiete, der Absorptionslinien, zu verlangen.

Vollständiger wird dieses Bild, wenn man es noch von elektrischer Seite her beleuchtet.

Die elektromagnetische Welle, welche aus dem Äther auf die Materie fällt, dringt in einen Schwarm von Elektronengruppen ein. Ausschlaggebend für ihre weiteren Schicksale werden daher nicht die Eigenschaften einzelner Elektronengruppen oder gar einzelner Individuen sein. Nur gewisse Mittelwerte kommen dann zur Geltung, Mittelwerte, welche man erhält durch Integration elementarer Wirkungen innerhalb solcher Räume, die klein genug sind im Vergleich mit der Wellenlänge, die aber noch groß genug bleiben im Verhältnis zu den Dimensionen eines Elektrons. Das elementare Feld innerhalb der homogenen Materie wird jetzt charakterisiert durch Mittelwerte der Vektoren: der elementaren elektrischen Induktion ($\bar{d}$) und der elementaren magnetischen Induktion ($\bar{h}$), die zusammen mit $\frac{dP}{dt} = \overline{\varrho v}$ den klassischen Maxwellschen Gleichungen analoge Differentialgleichungen ergeben.

Für eine ebene, transversale, linear polarisierte Welle, welche sich in der Richtung Oz ausbreitet, und deren elektrischer Vektor $E \| Ox$, deren magnetischer $H \| Oy$ schwingt, gilt dann die Gleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(E_x + 4\pi P_x) - c_0^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (16)$$

Die Schicksale einer solchen, durch die Frequenz n charakterisierten Störung, ihre Geschwindigkeit und ihr Durchdringungsvermögen hängen von dem komplexen Verhältnis $\frac{P_x}{E_x}$ ab. Der allgemeinste Ausdruck für die im Isolator sich dann abspielenden Erscheinungen ist nämlich durch die Gleichung:

$$(\nu - i\varkappa)^2 - 1 = 4\pi \frac{P_x}{E_x} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (17)$$

gegeben, wobei durch $\varkappa$ der Extinktionskoeffizient, durch i wie üblich $\sqrt{-1}$ bezeichnet wird. In der Maxwellschen Theorie war der Ausdruck auf der rechten Seite dieser Gleichung gleich ε,

Digitized by Google

mit P+int E+4πP

weil der Vektor P dort mit $D = \frac{\varepsilon E}{4\pi}$ identisch ist. Vom Standpunkte der Elektronentheorie aus gibt es überhaupt keine allgemeine Beziehung zwischen P und E. Die komplexe Größe $\frac{P_x}{E_x}$ hängt im Gegenteil von der Natur der Erscheinung selbst ab; ihr Wert kann im konstanten und im schnell veränderlichen Felde ganz verschieden sein. Im Falle einer elektromagnetischen Welle hängt sie von der Schwingungsfrequenz ab. Die Gleichung (17) drückt demnach die Abhängigkeit der Brechungs- und Extinktionsindices von der Wellenlänge aus. Um das komplexe Verhältnis $\frac{P_x}{E_x}$ zu berechnen, setzt man

$$x = x_0 e^{int} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (18)$$

an und führt diese Exponentialfunktion in die Schwingungsgleichung (16) ein. Man erhält nach einfachen Rechnungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \nu^2 - \varkappa^2 - 1 &= 4\pi \frac{e^2 N}{m} \frac{F}{F^2 + G^2} \\ 2\nu\varkappa &= 4\pi \frac{e^2 N}{m} \frac{G}{F^2 + G^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots (19)$$

Die Bedeutung der Buchstaben F und G ist aus den Formeln

$$\left.\begin{aligned} F &= n_0^2 - n^2 - \bar{\omega} \frac{e^2 N}{m} \\ G &= 2kn \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots (20)$$

ersichtlich.

Das Gleichungssystem (19) enthält alles, was ausgesagt werden kann über Dispersion und Absorption des Lichtes in einer durchsichtigen Substanz, die aus einer einzigen Gattung von Elektronen besteht und deren Teilchen je ein schwingungsfähiges Elektron enthalten. Die Gleichungen besagen, daß die Phasengeschwindigkeit und das Durchdringungsvermögen der Welle in einem solchen Isolator voneinander abhängig sind und sowohl durch die Periode der Störung $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$, wie auch durch die Anzahl (N), die Ladung (e), die Masse (m) des Elektrons, durch den Mechanismus ihrer Bindung im Atom (n_0) und die Natur der seine Bewegung hemmenden Kräfte bestimmt werden.

1) L. Natanson, Bulletin de l'Acad. Cracovie, Dez. 1909, S. 920.

Digitized by Google

Mechanismus der Absorption. Die Theorien von Drude[1]) und Voigt[2]) begnügten sich mit der Behauptung, daß die Bewegung der Elektronen im Atom gehemmt wird. Ohne sich in die kinetische Interpretation dieses Hemmungsvorganges einzulassen, denken sie sich ihn etwa als einen Reibungsprozeß und setzen einfach in die Differentialgleichungen für erzwungene Schwingung eine näher nicht charakterisierte Konstante als Reibungsglied ein.

Die freien Schwingungen werden dabei ganz außer acht gelassen, mit der Begründung, daß sie mit der Zeit abklingen und daher in stationären Erscheinungen keine Rolle spielen können.

Für eine Molekulartheorie darf vielleicht auch ein solcher phänomenologischer Standpunkt provisorisch als annehmbar und zulässig gelten. Soll jedoch die Theorie in sich konsequent und einheitlich sein, so muß sie den Mechanismus dieser Hemmung als eine mögliche und notwendige Folgerung der allgemeinen elektrodynamischen Eigenschaften des ganzen Systems aufzufassen suchen. Diesem Ziele streben auf verschiedenen Wegen die Lorentzsche und die Plancksche Theorie zu.

Nach Lorentz[3]) sollen die Schwingungen des Elektrons im Schoße der Atome keiner Hemmung unterliegen. Die erzwungenen

$$\frac{d^2x}{dt^2} + n_0^2 x = eX \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (21)$$

und freien

$$\frac{d^2x}{dt^2} + n_0^2 x = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (22)$$

ungedämpften Schwingungen setzen sich zusammen und ergeben die Bewegung:

$$x = \frac{X_0 e/m\, e^{int}}{n_0^2 - n^2} + A e^{in_0t} + B e^{-in_0t} \quad \ldots \ldots (23)$$

Neben dieser geordneten optischen Bewegung muß jedoch den Elektronen auch eine ungeordnete Wärmebewegung zugeschrieben werden. Der kinetischen Theorie zufolge unterliegen dieser Bewegungsart die gebundenen Elektronen gemeinsam mit den sie

---

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **48**, 536 (1893).

[2]) W. Voigt, Wied. Ann. **67**, 345 (1899). Magneto- und Elektrooptik, S. 104 (1908).

[3]) H. A. Lorentz, The theory of electrons, Note 57, S. 307.

Digitized by Google

tragenden Teilchen der Materie. Auch diese Wärmebewegung trägt zum Mittelwert der Elongation $\bar{x}$ bei und ihr Anteil gestattet uns den inneren Mechanismus der Absorption zu durchschauen. Stellen wir uns nämlich vor, daß zwei mit schwingungsfähigen Elektronen beladene Teilchen in einem Moment zusammenstoßen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Elektronenbewegung von diesem Zusammenstoß unberührt bleibt. Eher wird man annehmen müssen, daß der Zusammenstoß für die Elektronen eine Katastrophe bildet. Ihre reguläre optische Bewegung wird vermutlich mindestens für eine sehr kurze Zeit vernichtet, in chaotische Wärmebewegung umgewandelt und erst unter dem Einfluß der rhythmischen Schläge der Welle allmählich wieder erregt.

Der Mittelwert $\bar{x}$ muß von der Häufigkeit dieser Katastrophen oder, mit anderen Worten, von dem Mittelwert der Zeit τ abhängen, während welcher die Elektronen regulär und störungsfrei schwingen konnten.

Der Mechanismus der Zusammenstöße bewirkt, daß ein Teil der auffallenden Strahlungsenergie zur Erhöhung der Temperatur des Körpers verbraucht, d. h. degradiert, absorbiert wird. Der Einfluß dieser Energieumwandlung ist dem Einfluß einer die Bewegung der Elektronen hemmenden Kraft gewissermaßen äquivalent: sie wirkt nämlich der unbegrenzten Akkumulation der Energie in den auf die Frequenz der Welle abgestimmten Resonatoren entgegen.

Die von Drude und Voigt nicht näher bestimmte Größe g wird nach Lorentz kinetisch durch die Beziehung

$$g = \frac{2m}{\tau} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (24)$$

interpretiert. In der Lorentzschen Theorie tritt demnach die Absorption als eine durchaus molekulare Erscheinung auf. Ihre Ursachen werden nicht innerhalb, sondern außerhalb der Atome, in dem Spiel der Zusammenstöße zwischen den Teilchen gesucht. Der Vorteil dieser Theorie den anderen phänomenologischen Theorien gegenüber besteht darin, daß sie an Stelle eines unbestimmten Dissipationsgliedes $\varkappa$ die aus der kinetischen Gastheorie sehr gut bekannte Größe, die mittlere Zahl der Zusammenstöße, denen ein Teilchen in der Sekunde unterliegt, zu setzen verstand. Lorentz versuchte die Folgerungen seiner Theorie an der Erfahrung zu prüfen und benutzte zu diesem Zweck die

Digitized by Google

von Ångström an einer ultraroten Absorptionsbande der Kohlensäure gesammelten Beobachtungen. Die Rechnung ergab für τ einen Wert, der 18000 mal größer ist, als es der mittleren Zahl der Zusammenstöße entspricht. Durch diesen Umstand sah sich Lorentz veranlaßt, seine Theorie teilweise aufzugeben. Man müsse, seiner Ansicht nach, die Absorption auf Katastrophen im Inneren des Atoms zurückführen, die sich häufiger als die Zusammenstöße ereignen und eine Störung der regulären Elektronenschwingungen hervorrufen [1]. Demgegenüber weist Natanson [2]) darauf hin, daß es auf Grund der bisherigen Untersuchungen der Absorption im Ultrarot ziemlich schwer ist, über den Wert der Theorie zu entscheiden. Aus den Beobachtungen der Absorption des Lichtes in der Atmosphäre ergibt sich für τ ein Wert, der im Gegenteil 20 mal größer ist als die Zeit, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen vergeht. „Wir sind nicht imstande" — sagt Lorentz [3] — „das Phänomen der Absorption zu erklären; seine wahre Ursache bleibt uns noch verschlossen."

Der Grundgedanke der Planckschen Theorie liegt in der Behauptung, daß der Ursprung der Absorption auf die fortgesetzte Ausstrahlung der Energie durch schwingende Dipole zurückzuführen ist. Die vom schwingenden Elektron in einer Sekunde ausgestrahlte Energie ist bekanntlich der zweiten Potenz seiner Beschleunigung proportional. Die Rückwirkung dieser Ausstrahlung auf das mit der Geschwindigkeit $v \leqslant c_0$ bewegte Elektron wird durch eine sogenannte „dissipative Kraft" [4] dargestellt. Bezeichnet e die elektrostatisch gemessene Ladung des Elektrons und v seine Geschwindigkeit, so muß die dissipative Kraft K gleich

$$K = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c_0^3}\frac{d^2 v}{dt^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (25)$$

angesetzt werden. Sie widerstrebt auch der Bewegung, wenngleich nach einem anderen Gesetz, als die Reibungskraft der gewöhnlichen Mechanik. In der Planckschen Theorie hat demnach die Schwingungsgleichung des Elektrons die Form

$$\frac{d^2 x}{dt^2} - \frac{2}{3m}\frac{e^2}{c_0^3}\frac{d^3 x}{dt^3} - n_0^2 x = \frac{e}{m} X \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

---

[1]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam, Dec. 1905, S. 605.
[2]) L. Natanson, Bulletin de l'Acad. Cracovie, Dez. 1909, S. 939.
[3]) H. A. Lorentz, The theory etc., S. 142, § 120.
[4]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2, 72, § 9.

Digitized by Google

Das Dissipationsglied k wird durch die Beziehung

$$k = \frac{e^2 n^2}{3 m c_0^3} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (27)$$

interpretiert und der Mechanismus der Absorption als Zerstreuung der Energie an den Resonatoren erklärt. Die Plancksche Theorie bildet demnach sozusagen eine Transposition des Rayleighschen[1]) Gedankens in die der Elektronentheorie angepaßte Ausdrucksweise. In bezug auf die uns interessierende Frage des Atombaues ist die Plancksche Theorie ähnlich wie die Lorentzsche den phänomenologischen Theorien dadurch überlegen, daß sie — wenngleich auf Kosten ihrer Allgemeinheit — die physikalisch schwer definierbare Größe k als eine Funktion der anderwärts bekannten Größen e, m, c_0 und n darzustellen versteht.

Anwendung auf Gase. Für das spezielle Problem, mit dem wir uns im folgenden zu beschäftigen haben, ist der Mechanismus der Absorption von geringer Bedeutung. Wenige Fälle ausgenommen, besitzen die Gase in den uns zugänglichen Gebieten des Spektrums keine isolierten Absorptionsstreifen. Die breiten verwaschenen Absorptionsbanden im CO_2 und H_2O im ultraroten Spektrum und auch die im sichtbaren gelegenen Banden der gefärbten Gase (Cl, Br, J) haben eher den Charakter eng nebeneinander liegender teilweise ineinander greifender und sich überdeckender Streifensysteme. Trotz vieler Bemühungen ist es eigentlich heutzutage noch nicht gelungen, den Verlauf der Funktion $\varkappa(\lambda)$ im Bereich dieser Spektralgebiete festzustellen. Einzelne isolierte Absorptionsstreifen der Metalldämpfe und leuchtender Gase im sichtbaren Spektrum sind wiederum so eng und steil, daß es mit Hilfe der jetzt zu Gebote stehenden Experimentalmethoden noch nicht möglich ist, den Verlauf von $\varkappa$ in ihrem Inneren zu verfolgen.

Fast alles, was über Refraktion und Dispersion des Lichtes in Gasen experimentell festgestellt wurde, bezieht sich auf diejenigen Teile des Spektrums, die weit vom Absorptionsstreifen entfernt liegen. Dort gilt aber

$$k = 0; \qquad \varkappa = 0; \qquad \frac{\partial \nu}{\partial \lambda} < 0.$$

Die bekannten optischen Eigenschaften der Gase beziehen sich also hauptsächlich auf die sogenannte normale Dispersion. Um

[1]) Lord Rayleigh, Scientific Papers I (1899), IV (1903).

Digitized by Google

von ihr Rechenschaft zu geben, genügen aber viel einfachere Gleichungen als (19). Setzt man nämlich für Gase, die weit vom kritischen Zustande entfernt sind

$$s = 0; \qquad \tilde{\omega} = \frac{4\pi}{3} \quad \ldots \ldots \ldots (28)$$

voraus, so nehmen die Gleichungen (20) die Form

$$\left.\begin{aligned} F(\nu^2 - 1) &= 4\pi \frac{e^2 N}{m} \\ F &= n_0^2 - n^2 - \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 N}{m} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots (29)$$

oder nach leichten Umrechnungen die Form [1])

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 N}{m}\frac{1}{n_0^2 - n^2} \quad \ldots \ldots \ldots (30)$$

an.

Die Gleichungen besagen, daß zu beiden Seiten eines Absorptionsstreifens

für kleine n: $F > 0; \quad \nu^2 > 1$

für große n: $F < 0; \quad \nu^2 < 1$

ist. Wir werden uns weiterhin überzeugen, daß der Verlauf des Brechungsexponenten der Gase tatsächlich dieses Verhalten zeigt und daß die Formel (30) für Berechnung der „Eigenfrequenz" (n_0) benutzt werden kann. Für nicht allzu stark verdichtete Gase ist

$$\frac{4\pi}{3}\frac{e^2 N}{m} \ll n_0^2 - n^2;$$

man kann also mit genügender Annäherung

$$F = n_0^2 - n^2$$

setzen und die Gleichung (30) in der oft benutzten Form

$$\nu^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m}\frac{1}{n_0^2 - n^2} \quad \ldots \ldots \ldots (31)$$

oder

$$\nu^2 - 1 = \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}; \qquad D = \frac{e^2 N}{m}\frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 c_0^2} \quad \ldots \ldots (32)$$

[1]) L. Natanson, l. c., S. 328.

Digitized by Google

ausdrücken. Die letzte dieser Gleichungen ist mit der bekannten Interpolationsformel

$$\nu^2 - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2} \cdot \quad (33)$$

identisch. Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse experimenteller und theoretischer Forschung leistet die Formel (30) besonders gute Dienste. Diese von L. Lorenz[1]) und gleichzeitig von H. A. Lorentz[2]) im Jahre 1880 abgeleitete Formel bildet ein Analogon zu der alten Clausius-Mossottischen Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho} = const \quad (34)$$

Hier bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante, ϱ die Dichte des Isolators. Setzt man die für $n = 0$ gültige „Maxwellsche Relation"

$$\varepsilon = \nu^2$$

ein, so erhält man die sogenannte Lorenz-Lorentzsche Gleichung:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = const \quad (35)$$

Der Ableitung nach sollte sie nur für unendlich lange Wellen gelten; die Elektronentheorie erlaubte uns jedoch, sie auch im Fall der Lichtschwingungen beliebiger Frequenz zu deduzieren.

Aufgabe der Experimentalforschung. Es ist nicht möglich, die Beziehung zwischen ν, N, e, m und n_0 unmittelbar experimentell zu prüfen. Nur der Druck des Gases, seine Temperatur, seine Dichte und chemische Zusammensetzung sind der Erfahrung unmittelbar zugänglich. Es ist die Aufgabe des Experimentes, die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von diesen, den Zustand der untersuchten Substanz charakterisierenden Parametern, empirisch festzustellen. Die Resultate solcher Beobachtungen sollen dann an der Hand der Theorie zur Charakteristik der Elemente des Atoms führen.

---

1) L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, 70, (1880).
2) H. A. Lorentz, Ebenda **9**, 641 (1880).

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Die Methoden der Bestimmung des Brechungsexponenten der Gase.

Prisma-Methoden. Die ersten Messungen der Brechungsexponenten der Gase sind von Arago und Biot[1]) mit Hilfe eines von Borda zu demselben Zweck konstruierten Prismas ausgeführt worden. Das Prisma bestand aus einem kurzen Rohrstück, welches an beiden Enden schräg abgeschnitten und durch zwei planparallele Glasplatten luftdicht verschlossen war. Die Platten bildeten einen brechenden Winkel von $143^0\,7'\,28''$. Das Prisma war mit einem Manometer versehen und an eine Pumpe und einen mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Gasbehälter angeschlossen. Durch ein am Teilkreis bewegliches Fernrohr wurde längs der Achse des Prismas eine weit entlegene Marke fixiert. Zuerst füllte man das Prisma bis zum Atmosphärendruck mit gut getrockneter Luft und stellte das Fernrohr auf die scharf gesehene Marke in der Mitte des Gesichtsfeldes ein. Nachdem das Prisma um 180^0 um die vertikale Achse gedreht worden war, merkte und korrigierte man die Verschiebung des Bildes, welche von der Unvollkommenheit der planparallelen Glasflächen herrührt. Dann wurde die Luft aus dem Inneren des Prismas entfernt, das Prisma selbst rückwärts um 180^0 gedreht und der Winkel (φ), um den das Fernrohr gedreht werden mußte, damit die Marke wieder im Zentrum des Gesichtsfeldes erscheint, am Teilkreis abgelesen.

Dieser Winkel φ ist gleich der doppelten Ablenkung des Lichtstrahles durch die prismatische Gasschicht; die Ablenkung ist demnach

$$\chi = \tfrac{1}{2}\varphi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß die Winkel zwischen dem Lichtstrahl und den beiden Seitenflächen des Prismas nahezu gleich waren; man konnte dann χ als Minimumablenkung betrachten und die Formel

$$\nu = \frac{\sin\frac{1}{2}(\alpha + \chi)}{\sin\frac{1}{2}\alpha} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

verwenden.

[1]) Biot et Arago, Mem. de l'Acad. d. Sc. 1806, S. 301.

Digitized by Google

Der unmittelbar zu messende Winkel war immer sehr klein; er betrug höchstens 6′. Sollte der Wert des Brechungsexponenten mit der Genauigkeit 1 Prom. angegeben werden, so müßte die Lage der gesehenen Marke mit der Genauigkeit von einem Drittel einer Bogensekunde bestimmt werden können.

Diese Schwierigkeit suchte Dulong[1]) auf folgende Weise zu umgehen. Er machte das Fernrohr unbeweglich und verlegte den Schwerpunkt der ganzen, allerdings relativen, Messung auf die genauer ausführbare Bestimmung des Druckes. Mögen ν_1 und ν_2 die Brechungsexponenten zweier Gase bei den Drucken p_1 und p_2 und bei derselben Temperatur ausdrücken. Aus dem zuerst von Laplace ausgesprochenen Gesetz:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

folgt dann, daß

$$\frac{\nu_1^2 - 1}{p_1} = \frac{\nu_2^2 - 1}{p_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Dulong füllte also zuerst das Prisma mit trockener atmosphärischer Luft und stellte das Fadenkreuz des unbeweglich befestigten Fernrohres auf die Marke ein. Dann evakuierte er das Prisma, spülte es mit dem zu untersuchenden Gase aus, evakuierte es abermals und füllte das Gas allmählich so lange ein, bis die Marke wieder auf dem Fadenkreuz erschien. War die Refraktion des Gases kleiner als die der Luft, so schlug Dulong den entgegengesetzten Weg ein. Nachdem das Prisma zuerst mit dem Gase bis zum Atmosphärendruck gefüllt war, stellte er das Fadenkreuz des Fernohres auf die Marke ein, ersetzte nachher das Gas durch trockene Luft und verminderte den Druck so lange, bis das Bild der Marke wieder auf dem Fadenkreuze erschien.

Dulong behauptete, bei entsprechender Vergrößerung des Fernrohres zehnmal genauer als Arago und Biot messen zu können. Er hielt jedoch eine so weit getriebene Genauigkeit für zwecklos; es war seinerzeit meistens unmöglich gewesen, die Reinheit des untersuchten Gases mit derselben Sicherheit zu gewährleisten. Den von ihm herrührenden Zahlen schreibt er selbst die Genauigkeit 1 pro 700 zu.

---

[1]) Dulong, Ann. de Chim. et Phys. 31, 154 (1826).

Digitized by Google

Die auf Benutzung eines Prismas beruhende Meßmethode ist durch Anwendung der Photographie von Kayser und Runge[1]) vervollkommnet worden. Zwischen einem Rowlandschen Konkavgitter und einer photographischen Platte bringen Kayser und Runge ein kleines Hohlprisma an. Die brechende Kante des Prismas wird den Gitterspalten parallel gerichtet. Ein Teil des vom Gitter reflektierten Strahlenbündels passiert das Prisma, wird abgelenkt und trifft die Platte an einer anderen Stelle als die übrigen am Prisma ungestört vorbeigehenden Strahlen. Auf der Platte entstehen infolgedessen zwei Bilder des Spektrums.

Sendet die Lichtquelle einzelne scharfe Spektrallinien aus, so kann die durch Brechung der Strahlen im Prisma verursachte Verschiebung (v) für jede Linie auf der Platte gemessen werden. Der Ablenkungswinkel wird jedoch außer durch (v) auch durch die Entfernung der Platte vom Prisma bestimmt. Es kommt hierbei auf die Entfernung der Platte von demjenigen Punkte an, in welchem sich die beiden Strahlen, der abgelenkte und der unabgelenkte, miteinander kreuzen. Die Versuchsanordnung war so gewählt, daß dieser Punkt ungefähr in die Mitte des Prismas fiel. Seine Entfernung von der photographischen Platte war dann leicht zu bestimmen. Bezeichnet man sie mit (a), so wird der Ablenkungswinkel φ durch die Formel

$$\varphi = \frac{v}{a} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

gegeben. Bei der Einstellung des Prismas muß darauf geachtet werden, daß die, den brechenden Winkel halbierende Ebene, parallel der photographischen Platte orientiert sei. Dann ist φ die Minimumablenkung; zur Berechnung des Brechungsexponenten braucht nur noch der brechende Winkel des Prismas (etwa 60°) gemessen zu werden. Das Prisma bestand aus einem massiven Kupferblock mit einer Durchbohrung von 2 cm Breite und 1 cm Höhe. Die Bohrung wurde durch Quarzplatten luftdicht verschlossen. Die Flächen dieser Platten waren plan aber absichtlich nicht ganz parallel. Sie bildeten selbst Prismen mit sehr kleinen brechenden Winkeln und waren so angekittet, daß sie der Brechung der Luft entgegenwirkten. In den massiven Randteil des Prismas war ein Loch gebohrt, welches mit Quecksilber gefüllt war und zur Aufnahme des Thermo-

[1]) H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. **50**, 293 (1893).


Digitized by Google

meters diente. Es wurde somit die Temperatur des massiven Blockes und der in ihm eigeschlossenen geringen Gasmenge gemessen. Aus der Höhlung des Prismas ragte ein Kupferrohr heraus, von welchem eingekittete Glasrohrleitungen zu Manometer und Druckpumpe führten. Zur Bestimmung des Brechungsexponenten der im Kupferblock eingeschlossenen prismatischen Gasschicht führten mehrere Messungen einiger voneinander unabhängiger Größen. Gemessen wurde: die Temperatur und der Druck des im Prisma eingeschlossenen Gases; der brechende Winkel des Prismas; die Entfernung der photographischen Platte von der Prismenmitte; die Verschiebung der Spektrallinien auf der Platte. Die Verfasser geben an, die Genauigkeit von etwa 1 pro 2000 erreicht zu haben.

Interferenzmethoden. Viel öfter als Prismen werden zur Bestimmung von Brechungsexponenten der Gase verschiedenartige Interferenzapparate verwendet. Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip. Ein homogenes Lichtbündel wird durch entsprechende Spiegelanordnung in zwei parallele Teile zerlegt. Einer der getrennten Strahlen passiert das zu untersuchende Gas, während der andere denselben geometrischen Weg durch Vakuum, Luft oder verdünntes Gas zurücklegt. Die optischen Wege beider Strahlen sind dann verschieden. Mit Hilfe einer Linse werden beide Strahlen in der Brennebene eines Fernrohres wieder vereinigt und geben ein Interferenzbild, dessen Charakter von der Phasendifferenz der interferierenden Strahlen abhängt. An allen Stellen der Bildebene, wo die Phasendifferenz den Wert λ, 2λ, $3\lambda \ldots p\lambda$ erreicht, bildet sich ein Maximum (ein heller Streifen) aus; dort, wo die Phasendifferenz $\lambda/2$, $3\lambda/2 \ldots (p+1)\lambda/2$ ist, erscheint ein Minimum (ein dunkler Streifen). Das ganze Streifensystem wird sich im Gesichtsfeld verschieben, sobald wir den Lichtweg eines der interferierenden Strahlen in kontinuierlicher Weise variieren.

Als Beispiel mag hier eine einfache und verhältnismäßig billige Anordnung, die ich unlängst benutzt und sehr praktisch gefunden habe [1]), kurz beschrieben sein (Fig. 1).

Das Licht einer Lummerschen Quecksilberlampe oder eines mit H_2 oder *He* gefüllten Geißlerrohres passiert einen Monochromator

[1]) S. Loria u. J. Patkowski, Bulletin de l'Acad. Cracovie, Okt. 1913, S. 494.

Digitized by Google

(nach du Bois [1]) und wird mit Hilfe einer Linse L als nahezu paralleles Bündel auf den Spiegel S_1 des Jaminschen Interferometers geworfen. Die beiden reflektierten Strahlen gehen weiter durch zwei nahezu 1 m lange, mit planparallelen Platten luftdicht verschlossene Glasrohre $R_1 R_2$, werden vom Spiegel S_2 reflektiert und bilden in der Brennebene eines auf ∞ eingestellten Fernrohres ein vertikal gerichtetes Streifensystem. Der Monochromator spielt hier die Rolle eines Lichtfilters für die wohldefinierten Spektrallinien:

435,8; 486,1; 546,1; 587,5; 656,3 $\mu\mu$.

Fig. 1.

Das Streifensystem kann durch entsprechende Justierung der Spiegel S_1 und S_2 nach Belieben verbreitert oder eingeengt werden. Bei zweckmäßig gewählter Entfernung der Maxima und Minima im Interferenzbild ist die Schätzung von Teilen (etwa $^1/_{10}$) einer Streifenbreite mit genügender Bestimmtheit leicht ausführbar.

[1]) H. du Bois, Zeitschr. f. Instrkde., Heft 1 (1911).

Digitized by Google

Um die mit Gas gefüllten Rohre vor Temperaturschwankungen zu schützen, setzt man sie in einen großen Blechkasten, der mit Wasser vollgefüllt wird, ein; die Temperatur dieses Wasserbades kann mit Hilfe von zwei in $^1/_{20}{}^0$ geteilten Thermometern vor und nach jeder Messung bestimmt werden. Beide Rohre können miteinander verbunden, aber auch durch den Hahn H_1 voneinander getrennt werden. Das Rohr R_1 steht außerdem mit dem Destillationsgefäß D, mit einem U-Manometer und einem mit Quecksilber gefüllten Gasbehälter G in Verbindung. Der Gasbehälter G setzt sich aus zwei, auf einem Gestell einer alten Geißlerschen Pumpe montierten Gefäßen zusammen. Eines dieser Gefäße ist oben und unten mit Hähnen H_2, H_3 versehen und läuft unten in ein Kapillarrohr aus. Das andere Gefäß ist mit dem ersten durch einen Schlauch verbunden und kann mit Hilfe einer Kurbelvorrichtung gesenkt oder hochgehoben werden. Diese Versuchsanordnung macht es möglich, mit einer gegebenen, einmal gereinigten bzw. auch analysierten Gasmenge die Bestimmung der Refraktion folgendermaßen mühelos auszuführen.

Nachdem beide Rohre bis zum Kathodenstrahlenvakuum ausgepumpt worden sind, füllt man sie bis zum Atmosphärendruck mit dem zu untersuchenden Gas. Dann wird der Hahn H_1 geschlossen, H_2 geöffnet, das Gefäß G gesenkt, der Stand der Quecksilbersäulen im Manometer mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen und die Temperaturen des Wasserbades und des Manometers bestimmt. Öffnet jetzt der beim Fernrohr sitzende Beobachter den Hahn H_3, so beginnen die Streifen zu wandern und können bequem und exakt gezählt werden. Nachdem etwa 200 Streifen abgezählt worden sind, liest man wieder das Manometer und die Thermometer ab. Damit ist aber auch die erste Bestimmung aller zur Berechnung der Refraktion nötigen Größen beendet. Zieht man bei geschlossenem H_3 das Gefäß G hoch, so ist die Anordnung zur zweiten Bestimmung bereit.

Die Berechnung des Brechungsexponenten (ν) aus den durch das Experiment gefundenen Daten beruht auf der Beziehung

$$\frac{\nu - 1}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (6)$$

wo mit ϱ die Dichte des Gases bezeichnet wird.

Digitized by Google

Nennt man ϱ_0 und ν_0 die auf den Normalzustand (0°, 760 mm) sich beziehenden Größen, so ist

$$\frac{\nu_0 - 1}{\varrho_0} = \frac{\nu - 1}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Daraus folgt

$$\nu_0 - 1 = \frac{\nu - 1}{\varrho} \varrho_0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Zu Anfang des Versuches war der Druck im Rohr R_2 gleich p_1, seine Anfangstemperatur sei t_1 gewesen; zu Ende hatte der Druck den Wert p_2 und die Temperatur mag etwa t_2 gewesen sein. Der optische Weg des Strahles 2 wurde dem Strahl 1 gegenüber geändert. Die Änderung beträgt

$$\varDelta = L(\nu - 1) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

wobei mit L die in Millimetern gemessene Länge des Rohres bezeichnet wird. In Wellenlängen ausgedrückt, ist

$$\varDelta = N\lambda \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (10)$$

Hier ist λ von vornherein gegeben; N wird durch den Versuch ermittelt. Für ein ideales Gas gilt demnach die Reduktionsformel

$$\nu_0 - 1 = \frac{N\lambda}{Lp} 760 (1 + \alpha t), \quad \ldots \ldots \ldots (11)$$

die aus (8), (9) und (10) ohne weiteres abgeleitet werden kann. α ist hier der thermische Ausdehnungskoeffizient des Gases, t seine während der Druckänderung $p_1 - p_2 = p$ gemessene mittlere, zwischen t_1 und t_2 liegende Temperatur. Der Wert ν_0 wird um so genauer bestimmt, je genauer man die Anzahl der vorbeiwandernden Streifen (N) zählt und je besser man die Rohre vor kleinen Temperaturschwankungen zu schützen vermag. Durch diese Temperaturschwankungen bzw. durch Temperaturdifferenzen längs der Rohre kann die Nullstellung des Streifensystems verschoben werden, was dann beträchtliche Fehler nach sich zieht. Sorgt man dafür, daß die Druckdifferenzen bis auf $^1/_{10}$ mm genau bestimmt werden, so hängt die Genauigkeit der Bestimmung nur noch von der Reinheit des untersuchten Gases ab.

Selbstredend kann dieses Prinzip auch auf andere Weise realisiert werden. Ramsay und Travers[1]) benutzten zu ihren Refrak-

[1]) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. **62**, 228 (1898); **64**, 190 (1899).

Digitized by Google

tionsbestimmungen die Youngschen Interferenzstreifen, die man durch Diffraktion an zwei gleich breiten Spalten leicht herstellen kann. Mascart[1]) teilte das ursprüngliche Lichtbündel nach Fizeau mit Hilfe von zwei planparallelen, senkrecht gegeneinander geneigten Glasstreifen gleicher Dicke. Die Strahlen wurden hinter den Rohren auf dieselbe Weise wieder vereinigt und mit Hilfe einer Linse auf den Spalt eines Spektrometers geworfen. Im kontinuierlichen Spektrum wurden dann in gewöhnlicher Weise die Talbotschen Streifen gebildet. Ihre infolge der Druckänderung im Rohr eintretende Verschiebung konnte an verschiedenen Stellen des Spektrums gemessen werden und lieferte alle zur Berechnung der Refraktion nötigen Daten. Man kann z. B. auch das Michelsonsche Interferometer gut gebrauchen und hat noch dabei den Vorteil, daß die Rohre $R_1 R_2$ nicht so sehr lang zu sein brauchen. Die Lichtstrahlen gehen durch beide Rohre hin und wieder zurück; ihr optischer Weg ist dann bei derselben Rohrlänge doppelt so groß als im Falle des Jaminschen[2]) Refraktors. Bei der Untersuchung der Dispersion der Metalldämpfe (R. W. Wood, St. Loria) hat sich diese Anordnung sehr gut bewährt.

Der Hauptvorteil aller oben beschriebenen Versuchsanordnungen besteht darin, daß der Lichtweg der zur Interferenz gebrachten Strahlen ziemlich lang gemacht werden kann. Verzichtet man auf diesen Vorteil, so kann man die Messung der Brechungsexponenten mit Hilfe eines Fizeauschen Dilatometers oder eines nach Perot und Fabry konstruierten Interferometers bequem ausführen. Benoît[3]) und Scheel[4]) führten ihre Messungen etwa in folgender Weise aus. Sie brachten das Dilatometer in ein dicht verschlossenes Gefäß, welches mit Pumpe, Manometer und Gasbehälter verbunden und mit einem Thermometer versehen war. Nachdem das Gefäß sorgfältig getrocknet und evakuiert worden war, zählte man die Anzahl N der Newtonschen Streifen, welche im Gesichtsfelde vor einer festen Marke vorbeiwanderten, wenn man, vom Vakuum ausgehend, das Gefäß bis zum Atmosphärendruck mit dem zu untersuchenden Gas füllte.

---

[1]) Mascart, Ann. Ec. Norm. Sup. **6** (1877).
[2]) Jamin, Ann. Chim. et Phys. **59**, 282 (1860).
[3]) R. Benoît, Journ. de Phys. **8**, 451 (1889).
[4]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 24 (1907).

Digitized by Google

Wird die Dicke der Gasschicht mit e bezeichnet, so kann der Brechungsexponent aus der Gleichung

$$N = \frac{2e}{\lambda}(\nu - 1)$$

berechnet werden. Bei geeigneter Vergrößerung ist es möglich, die Zahl N mit der Genauigkeit von weniger als 1 pro 100 zu bestimmen.

Sehr vorteilhaft sind bei dieser Anordnung die kleinen Dimensionen des Apparates; die Temperatur des Versuchsgases kann konstant gehalten und genau ermittelt werden. Deswegen wird diese Methode hauptsächlich für die Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur zu empfehlen sein. Weniger geeignet erscheint sie mir dann, wenn es sich um die Aufgabe handelt, den Dispersionsverlauf festzustellen. In den Scheelschen Versuchen war die Gasschicht nur 1,46 cm dick; bei einer Druckänderung von der Größenordnung einer Atmosphäre wanderten durch das Gesichtsfeld höchstens nur 70 Streifen.

Dieselben Vor- und Nachteile bietet das von Rentschler[1]) zum erstenmal vorgeschlagene Verfahren. Er benutzt ein Perot-Fabrysches Etalon aus Quarz, bringt es an Stelle des Dilatometers in ein dicht verschließbares Gefäß und beobachtet die Ringe gleicher Neigung bei verschiedenen Drucken. Um gleichzeitig auch die Dispersion bestimmen zu können, kombiniert Rentschler diesen Aufbau mit einem Rowlandschen Konkavgitter und photographiert die in verschiedenen Teilen des Spektrums auftretenden Streifensysteme. Die Resultate seiner Messungen weichen ziemlich stark von denen anderer Forscher ab. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Ursache der Abweichungen auf die Ungenauigkeit dieser Meßmethode zurückzuführen ist. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsexponenten von Druck und Temperatur innerhalb des Bereiches hoher Drucke und niedriger Temperaturen wird dieses Verfahren sicher sehr brauchbar sein, kann aber bei der Dispersionsbestimmung versagen.

Die Methode der horizontalen Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum. Der Dispersionsverlauf der Brechungsexponenten in der Nähe von isolierten Absorptionsstreifen ist zwar normal, aber außerordentlich steil. Die Brechungsexponenten ändern sich so rasch

[1]) H. C. Rentschler, Astrophys. Journ. 28, 345 (1908).

Digitized by Google

mit der Wellenlänge, daß sich bei der Messung die Verschiedenheit der Wellen- und Gruppengeschwindigkeit störend in den Weg stellt. Die Zählung der Streifen ist daher ohne Anwendung besonderer Kunstgriffe [1]) nicht ausführbar. Gute Dienste leistet dann die von Puccianti [2]) angegebene Methode der horizontalen Streifen im kontinuierlichen Spektrum. Ein weißes, paralleles Lichtbündel wird durch ein Refraktometer beliebiger Konstruktion geschickt und das Bild der farbigen Interferenzstreifen wird auf den Spalt eines Spektroskops geworfen. In der Bildebene des Fernrohres erscheint dann ein kontinuierliches Spektrum, welches von einem System von Interferenzstreifen durchzogen ist. Bei geeigneter Justierung der Spiegel des Interferenzapparates werden die Streifen horizontal verlaufen und gegen das violette Ende des Spektrums sich enger zusammenziehen. Führt man in den Weg eines der interferierenden Strahlen selektiv absorbierenden Dampf ein, so verbiegen sich zu beiden Seiten der Absorptionsgebiete die vorhin horizontalen Minima und Maxima derart, daß ihr Verlauf unmittelbar die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge widerspiegelt und sehr empfindlich gegen jede geringste Änderung seiner Dispersion reagiert. Mit Hilfe dieser Methode ist es gelungen [3]), die anomale Dispersion im elektrisch erregten leuchtenden und absorbierenden [4]) Wasserstoff nachzuweisen. P. P. Koch und W. Friedrich [5]) haben mit Hilfe dieser Methode die geringen Spuren anomaler Dispersion im leuchtenden Quecksilberdampf feststellen können. Der Verfasser und D. Roschdestwensky [6]) haben dieses Verfahren angewendet, um die anomale Dispersion des Natriumdampfes quantitativ zu erforschen. J. Koch [7]) hat neuerdings die horizontalen Streifen zum Studium der normalen Dispersion im ultravioletten Teil des Spektrums mit Vorteil benutzt.

---

[1]) R. W. Wood brachte während der Messung einen planparallelen Glasstreifen in den Weg des einen Strahles und ging somit zu Interferenzen höherer Ordnung über, ohne die Zählung abbrechen zu müssen.

[2]) L. Puccianti, Il Nuovo Cim. **2**, 257, (1901). Mem. Spett. Ital. **33**, 133 (1904).

[3]) R. Ladenburg und S. Loria, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 858 (1908).

[4]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 250 (1912).

[5]) P. P. Koch und W. Friedrich, Phys. Zeitschr. **12**, 1193 (1911).

[6]) S. Loria, Bulletin de l'Acad. Cracovie, Juni 1909; Ann. d. Phys. **30**, 240 (1909); D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307 (1912).

[7]) J. Koch, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik **8**, 20 (1912).

Digitized by Google

Die Methode der Dispersionsmessung im Ultrarot. Von großer Bedeutung ist die schöne von J. Koch[1]) ausgearbeitete Methode der Refraktionsbestimmung in Gasen im ultraroten Teile des Spektrums. Es wird dazu ein Jaminsches Refraktometer mit Spiegeln aus Steinsalz verwendet. Als Lichtquelle dient eine Nernstlampe. An einem Silberspiegel parallel reflektierte Strahlen werden durch vielfache Reflexion an Gips oder Kalkspatplatten „filtriert“. Die Reststrahlen von der Wellenlänge 86784 bzw. 67094 Å. passieren dann drei Blenden, fallen auf den ersten Spiegel des Refraktometers, werden hier in bekannter Weise geteilt, gehen durch die beiden mit Steinsalzplatten verschlossenen Rohre hindurch, werden vom zweiten Steinsalzspiegel reflektiert und mit Hilfe einer Steinsalzlinse auf der Lötstelle eines Thermoelementes aus Eisen und Konstantan konzentriert. Die wandernden Streifen können an den Schwingungen des Galvanometerspiegels mit Fernrohr und Skala wahrgenommen und gezählt werden.

Dritter Abschnitt.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von dem Druck des Gases.

Zur experimentellen Bestimmung des Brechungsexponenten gebrauchten wir die von Newton aufgestellte Gleichung

$$\frac{\nu - 1}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Die Dispersionsformel führte zu der Beziehung

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Wenn ν von 1 wenig verschieden ist, stellt offenbar Gleichung (1) eine Annäherung der Gleichung (2) dar. Es kann dann nämlich annäherungsweise

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} (=) \frac{2}{3} (\nu - 1) \frac{1}{\varrho} = const$$

gesetzt werden.

[1]) J. Koch, Nova Acta Reg. Soc. Ups. S. 4, Vol. 2 (5), S. 32 (1909); Ann. d. Phys. 17, 658 (1905).

Digitized by Google

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte des Gases wurde schon vielfach für Drucke zwischen 0,05 und 200 Atm. experimentell geprüft. Auf kleine Drucke, zwischen 20 und 760 mm Hg beziehen sich die Beobachtungen von Kaiser[1]). Die Messungen wurden mit mehreren Gasen: Luft, H, CO_2, SO_2, wiederholt und führten zum Schluß, daß wenigstens in CO_2 und SO_2 bei kleinen Drucken $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ stärker als $\frac{\partial \varrho}{\partial p}$ mit p[2]) zunimmt. Die Resultate sind jedoch nicht sicher genug und man ist auch kaum berechtigt, zu behaupten, daß $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ in Wirklichkeit keine lineare, sondern eine verzögert zunehmende Funktion des Druckes ist. In bezug auf geringe Drucke ist daher die Frage nach der Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte noch als unbeantwortet zu bezeichnen.

Zahlreiche Beobachter befaßten sich mit dieser Frage in bezug auf Drucke, die höher sind als 1 Atm. Mascart[3]) untersuchte eine Reihe von Gasen, und zwar: Luft, N, O, H, CO, CO_2, NO, N_2O, C_2N_2. Er variierte den Druck zwischen 1 und 8 Atm. und stellte fest, daß die Funktion $\nu(p)$ sich durch die Formel

$$\nu - 1 = \alpha p (1 + \beta p) \quad \ldots \ldots \ldots (3)$$

ausdrücken läßt, in welcher α und β zwei konstante Koeffizienten bezeichnen sollen. Drückt man die Abhängigkeit der Dichte (ϱ) vom Druck (p) durch eine analoge Formel

$$\varrho = \alpha' p (1 + \beta' p) \quad \ldots \ldots \ldots (4)$$

aus, so wird β' von derselben Größenordnung wie β sein und sich in demselben Sinne wie β ändern. Die Beziehung (1) stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit den Mascartschen Beobachtungen überein.

Die Messungen von Chappuis und Rivière[4]) reichen bis zu Drucken von ungefähr 20 Atm. Es wurde hauptsächlich die Refraktion der Luft und der Kohlensäure gemessen. Die mit Cyan ausgeführten Bestimmungen umfassen nur das Druckintervall von 1 bis 3 Atm. Die Verfasser waren nicht in der Lage,

---

1) W. Kaiser, Ann. d. Phys. **13**, 210 (1904).
2) Nach den Messungen von F. Fuchs und Regnault.
3) E. Mascart, l. c.
4) J. Chappuis und Ch. Rivière, Ann. Chim. et Phys. **14**, 1 (1888).

Digitized by Google

irgend eine Abweichung von der Regel (1) festzustellen. Sie glaubten sogar, ihre Messungen als ein Argument gegen die Brauchbarkeit der Lorenz-Lorentzschen Formel (2) benutzen zu dürfen. Indessen ist dieser Schluß offenbar irrig. Der vorhin erwähnte Koeffizient β wurde nämlich von Chappuis und Rivière nicht experimentell bestimmt, sondern aus der van der Waalsschen Gleichung auf Grund der Voraussetzung

$$\beta = \beta'$$

berechnet. Die zu diesem Zweck benutzte van der Waalssche Gleichung ist aber — wie nachträglich von Perreau[1]) erwiesen wurde — mit den Regnaultschen Messungen nicht vereinbar. Die von den Verfassern berechneten Werte ϱ stimmen daher mit dem wirklichen Verlauf der Funktion $\varrho(p)$ nicht überein.

Die Refraktion der Luft wurde auch von Gale[2]) in dem Druckintervall zwischen 4 und 19 Atm. untersucht. Gale behauptet, daß die Abweichung von der Formel (1), falls sie überhaupt existieren sollte, höchstens 0,1 Proz. betragen kann. Es scheint ihm aussichtslos, zwischen (1) und (2) entscheiden zu wollen, weil im Fall der Gase das Verhältnis beider Konstanten immer etwa $^3/_2$ sein wird.

Bis auf Drucke von 40 Atm. erstrecken sich Messungen von Carnazzi[3]), die er mit Hilfe eines Hohlprismas ausführte. Das Prisma, in dem die Luft zusammengedrückt wurde, war mit der brechenden Kante horizontal gestellt. Die Ablenkung wurde an einer vertikalen Skala mit Fernrohr bestimmt. Carnazzi glaubt der Formel (1) nur die Bedeutung einer Annäherungsformel zuschreiben zu dürfen. Die Abweichung von dieser Regel wird um so ausgeprägter, je größer die Dichte. Für CO_2 nimmt der Ausdruck $\frac{\nu - 1}{\varrho}$ mit p ab, für Luft und H läßt sich eine Zunahme mit p feststellen.

Um alle von Laplace, Newton, L. Lorenz und A. H. Lorentz vorgeschlagenen Formeln:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\varrho} = const, \quad \frac{\nu - 1}{\varrho} = const, \quad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = const$$

[1]) F. Perreau, Ann. Chim. et Phys. 7, 298 (1896).
[2]) H. G. Gale, Phys. Rev. 14, 1 (1902).
[3]) Carnazzi, Il Nuovo Cim. (4) 6, 385 (1897).

Digitized by Google

miteinander an der Hand der Erfahrung vergleichen zu können, unternahm L. Magri[1]) eine Untersuchung, deren Aufgabe darin bestand, einerseits die Dichte der Luft, andererseits ihren Brechungsexponenten bei verschiedenen Drucken zwischen 1 und 200 Atm. direkt zu bestimmen. Seine Resultate sind in nachstehender Tabelle (in gekürzter Form) wiedergegeben.

Tabelle 1.

Temperatur ^{0}C	ϱ	$(\nu - 1) \cdot 10^6$	$\frac{2}{3} \frac{\nu - 1}{\varrho} \cdot 10^7$	$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} \cdot 10^7$
0	1	292,9	1953	1953
14,6	14,84	433,8	1949	1947
14,3	42,13	1241,0	1964	1959
14,4	69,24	2044,0	1968	1961
14,5	96,16	2842,0	1970	1961
14,5	123,04	3633,0	1969	1956
14,8	149,53	4421,0	1971	1956
14,9	176,27	5213,0	1972	1953

Die Zahlen sprechen entschieden dafür, daß die Lorenz-Lorentzsche Formel besser als alle anderen sich der Erfahrung anschmiegt. Dieser Schluß wird auch durch die älteren Beobachtungen von Lorenz[2]) und Prytz[3]) bekräftigt. Die genannten Forscher untersuchten nämlich eine Reihe von Körpern in zwei Aggregatzuständen und verglichen die für Dampf und Flüssigkeit geltenden Werte der Refraktionskonstante miteinander. Als Beispiel geben wir in der Tabelle 2 einige ihrer Resultate wieder.

Tabelle 2.

	$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho}$		$\frac{\nu - 1}{\varrho}$	
	Flüssigkeit	Dampf	Flüssigkeit	Dampf
Wasser	0,2061	0,2068	0,3246	0,3102
Schwefelkohlenstoff	0,2805	0,2898	0,4645	0,4347
Äthyläther	0,3026	0,3068	0,4800	0,4602
Chloroform	0,1790	0,1796	0,3000	0,2694
Äthylalkohol	0,2804	0,2825	0,4645	0,4347

1) L. Magri, Phys. Zeitschr. **6**, 629 (1905).

2) L. Lorenz, l. c.

3) K. Prytz, Wied. Ann. **11**, 104 (1880).

Digitized by Google

Die Beziehung (2) scheint demnach sogar bei Verdichtungen, welche die Änderung des Aggregatzustandes nach sich ziehen, angenähert richtig zu bleiben. Es mag noch hervorgehoben werden, daß die vorkommenden Abweichungen vom Standpunkt der Theorie ziemlich leicht zu erklären sind. Man darf nämlich nicht vergessen, daß die genannte Beziehung auf der Gleichung (29) des ersten Abschnittes basiert. Jene Gleichung gilt aber nur für monoelektronische Substanzen und ist auch dann nicht ganz exakt. Bei ihrer Ableitung ist der Ansatz $\sigma = 0$ gemacht worden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die optischen Eigenschaften eines wirklichen Gases im allgemeinen von den einer idealen monoelektronischen Substanz verschieden sein werden. Wir erwähnten schon, daß die Größe σ unter anderen auch von der Dichte und von der Eigenfrequenz der gebundenen Elektronen abhängig ist. Auf Grund der uns heutzutage zu Gebote stehenden Erfahrungen (etwa in bezug auf den Einfluß der Dichte auf die Lage der Spektrallinien) sind wir noch nicht imstande, diese Abhängigkeit in bestimmter Weise zu charakterisieren.

Vierter Abschnitt.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur des Gases.

Bezeichnet man mit p den Druck, mit t die Temperatur und mit α den Ausdehnungskoeffizienten des Gases, so folgt aus der theoretisch und empirisch nahegelegten Beziehung $\frac{\nu - 1}{\varrho} = const$, daß für ideale Gase

$$\frac{\nu - 1}{p}(1 + \alpha t) = \frac{\nu_0 - 1}{p_0}(1 + \alpha t_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

gelten muß. Solange also $p = const$ ist, bleibt

$$\nu - 1 \sim \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Die Frage, ob diese Form der Funktion $\nu(t)$ mit der Erfahrung übereinstimmt, oder ob eventuell eine kompliziertere Abhängigkeit der beiden Größen der Wirklichkeit besser ent-

Digitized by Google

sprechen würde, ist schon vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Nichtsdestoweniger ist eine zufriedenstellende Antwort auf diese Frage noch nicht gegeben worden, und das vorliegende Beobachtungsmaterial kann man auch keineswegs als dazu ausreichend erklären. Biot und Arago führten ihre Refraktionsbestimmungen bei der Temperatur zwischen $-1{,}3$ und $+12^0$ aus. Biot wiederholte dann die Messungen bei der Temperatur von etwa 25^0. Er war der Ansicht, daß man berechtigt ist, die Funktion $\nu(t)$ in der Form

$$\nu = \nu_0 - at \quad \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

auszudrücken; mit ν_0 wird dabei der Brechungsexponent bei 0^0, mit a eine von t unabhängige Konstante bezeichnet.

An der Hand des von seinen Vorgängern gesammelten Zahlenmaterials versuchte dann v. Lang[1]), eine besser mit der Erfahrung übereinstimmende Formel aufzustellen. Er schreibt:

$$\nu = \nu_0 - a't + bt^2 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

und verifiziert diese Beziehung an eigenen, zwischen 0 und 100^0 ausgeführten Messungen. Für a und b ergeben sich dann folgende Werte:

$$a' = 9{,}05 \,.\, 10^{-7},$$
$$b = 0{,}2 \,.\, 10^{-7}.$$

Auch Mascarts Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, daß die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur komplizierter ist als es nach der Formel (1) sein sollte. Seine Messungen umfassen den Temperaturbereich von 5 bis 45^0. Er findet, daß die Gleichung

$$(\nu - 1)(1 + \alpha t) = const$$

mit der Erfahrung nicht verträglich ist, wenn man für α den gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten einsetzt. Man müßte eher voraussetzen, daß der Temperaturkoeffizient der Refraktion α^* von α verschieden ist. In der Tabelle 1 sind die von Mascart für verschiedene Gase gefundenen Werte α^* mit ihren gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten nebeneinandergestellt und können miteinander verglichen werden.

---

[1]) v. Lang, Wien. Ber. 49 [II] (1874).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Gas	α	α^*	$\alpha^* - \alpha$
Luft	0,003 67	0,003 82	0,000 15
N	0,003 67	0,003 82	0,000 15
H	0,003 66	0,003 78	0,000 12
CO	0,003 67	0,003 67	—
CO_2	0,003 71	0,004 06	0,000 35
NO	0,003 71	0,003 88	0,000 17

Es zeigt sich, daß nach Mascart fast immer

$$\alpha^* > \alpha$$

ist. Dieser Schluß steht im Widerspruch mit den Ergebnissen der Untersuchung von Lang, der immer

$$\alpha^* < \alpha$$

gefunden hat.

Benoit[1]) hat die Refraktion der Luft bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 80° bestimmt und immer

$$\alpha^* = \alpha$$

gefunden. Dasselbe sagen die von Lorenz gesammelten Erfahrungen aus. Eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen ist endlich von Walker unternommen worden. Walker[2]) stellte sich die Aufgabe, die einander widersprechenden Resultate älterer Beobachter einer Revision zu unterziehen. Seine Messungen sind in dem Temperaturbereich 0 bis 100° an Luft, H_2, CO_2, NH_3 und SO_2 mit gelbem Na-Licht ausgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 (nach G. W. Walker).

Gas	α	α^*	$\alpha - \alpha^*$
Luft	0,003 67	0,003 60 ± 3	+ 0,000 07
Wasserstoff	0,003 66	0,003 50 ± 3	+ 0,000 16
Kohlensäure	0,003 71	0,003 80 ± 3	— 0,000 09
Ammoniak	—	0,003 90 ± 3	—
Schwefeldioxyd	0,003 90	0,004 16 ± 3	— 0,000 26

[1]) Benoit, Journ. de Phys. 8, 451 (1889).

[2]) G. W. Walker, Phil. Trans. Roy. Soc. **201**, 435 (1903).

Digitized by Google

Für Luft und Wasserstoff ist also $\alpha^* < \alpha$; für CO_2 und SO_2 wird $\alpha^* > \alpha$ anzusetzen sein. Den Widerspruch mit Mascart kann Walker nicht erklären. Er weist auf einige ziemlich wahrscheinliche Fehlerquellen in der Mascartschen Versuchsanordnung hin, gibt jedoch zu, die endgültige Lösung der Aufgabe nicht gefunden zu haben.

Den ersten Versuch, die Refraktion der Gase im Bereich ganz niedriger Temperaturen zu bestimmen, findet man in einer Arbeit von Scheel[1]), der mit Hilfe eines Fizeauschen Dilatometers die Brechungsexponenten der Luft und des Stickstoffs bei Zimmertemperatur und bei etwa —190° gemessen hat. Setzt man voraus, daß die Beziehung $\frac{\nu - 1}{\varrho} = const$ auch bei dieser niedrigen Temperatur noch gilt, und bezeichnet man die der Temperatur t und dem Druck p entsprechende Dichte mit $\varrho_{t,p}$, die Normaldichte dagegen mit 1, so läßt sich aus der Gleichung

$$\frac{\nu_{t,p} - 1}{\nu_{0,760} - 1} = \varrho_{t,p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

die Dichte (ϱ) berechnen. Den so ermittelten Wert kann man mit der unmittelbar gemessenen Dichte (ϱ^*) vergleichen. Scheel zieht zu diesem Vergleich die Werte ϱ^* heran, welche er aus den von Travers und Senter[2]) bzw. von Bestelmeyer und Valentiner[3]) gesammelten Daten ausgerechnet hat (Tabelle 3).

Tabelle 3 (nach K. Scheel).

Gas	Temperatur in °C	ϱ^*	ϱ	$\varrho^* - \varrho$ in Proz.
Wasserstoff	— 192,35	3,388	3,400	— 0,37
	— 188,25	3,221	3,235	— 0,43
Luft	— 189,91	3,419	3,432	— 0,41
	— 191,76	3,543	3,556	— 0,37

Man sieht, daß $\varrho^* < \varrho$ ist; die Differenz ($\varrho - \varrho^*$) beträgt nur etwa 4 Prom. Der Verfasser will nicht entscheiden, ob sie durch Versuchsfehler gerechtfertigt oder auf eine systematische Abweichung von der Newtonschen Regel zurückzuführen sei.

[1]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 24 (1907).
[2]) M. W. Travers u. G. Senter, Rep. Brit. Assoc. Glasgow, S. 546 (1901).
[3]) A. Bestelmeyer u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15, 61 (1904).

Digitized by Google

Die Refraktion der Gase bei verschiedenen Temperaturen (0°, —78,3°, —189,0°) in dem Druckintervall zwischen 10 und 300 cm Hg hat neuerdings H. D. Ayres[1]) untersucht. Seine Messungen sind auf interferometrischem Wege an H_2, O_2, N_2 und CO_2 mit „gelbem" und „grünem" Licht ausgeführt worden. Die Untersuchung ergibt eine lineare Abhängigkeit des Brechungsvermögens ($\nu - 1$) von der Dichte (ϱ). Im Fall des Wasserstoffs und des Sauerstoffs sind die Dichten mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes berechnet worden, für CO_2 bei 0° und für Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft hat sich der Verfasser der van der Waalsschen Gleichung bedient. Eine Vergleichstabelle der Werte $\frac{\nu - 1}{\varrho}$ und $\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}\frac{1}{\varrho}$ für N_2 bei —189,2° zeigt, daß beide Regeln im Druckintervall von 10,1 cm bis 149,5 cm Hg gleich gut mit der Erfahrung übereinstimmen.

Zusammenfassend können wir folgendes aussagen: Es ist an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht möglich, darüber zu entscheiden, ob der Brechungsexponent der Gase sich mit der Temperatur nur deswegen ändert, weil die Dichte von der Temperatur abhängig ist, oder ob außerdem noch eine unmittelbare Beziehung zwischen ν und t besteht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine solche unmittelbare Beziehung möglich und denkbar ist. Temperaturänderungen könnten eine Änderung der Eigenfrequenz gebundener Elektronen nach sich ziehen[2]) und daher auch in der Größe σ, die wir bei der Ableitung der Formel weggelassen haben, zum Vorschein kommen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Untersuchung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Gase von der Temperatur mehr Licht auf dieses uns völlig unbekannte Problem werfen würde. Die hier angedeuteten Fragen werden auch sicher mit den Schwierigkeiten zusammenhängen, welche sich dem Versuch, Gase durch Temperaturerhöhung zum Leuchten zu bringen, noch immer entgegenstellen.

Es wäre sicher von großem Interesse, die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur bis zur und über die kritische Temperatur hinaus genau kennen zu lernen. Auf Grund einer theoretischen Überlegung vermutet Smith[3]), daß

[1]) H. D. Ayres, Phys. Rev. 2, 161 (1913).

[2]) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 4, 796 (1901).

[3]) U. Smith, Proc. Roy. Soc. [A] 87, 366 (1912).

Digitized by Google

der Brechungsexponent bei der kritischen Temperatur ν_c **für alle Gase gleich** 1,126 sein muß.

Seine Überlegung basiert auf der von Guye[1]) abgeleiteten und von Traube[2]) experimentell geprüften Beziehung zwischen der Molekularrefraktion und der van der Waalsschen Konstante (b). Diese Beziehung lautet:

$$b \Big/ \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = const \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Mit M ist hier das Molekulargewicht und mit ϱ die Dichte bezeichnet worden.

Nach Traube soll die Konstante gleich

4,03

sein.

Guye[3]) hat aber an einer Reihe von 35 anorganischen Körpern auch die Beziehung

$$1{,}8 \frac{T_c}{p_c} = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{M}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

festgestellt. Hier bedeutet T_c die absolute kritische Temperatur und p_c den kritischen Druck. Bezeichnet man mit v_c das kritische Volumen eines Grammoleküls, mit ϱ_c die kritische Dichte, und berücksichtigt, daß

$$v_c = 3\,b \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

ist, so folgt aus (5), (6), (7) die mit der Erfahrung gut übereinstimmende Beziehung:

$$\frac{p_c v_c}{T_c} = 3 \,.\, 4{,}03 \,.\, 1{,}8 = 21{,}76 \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Setzt man voraus, daß die Refraktionskonstante vom Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängig ist und daher auch bei der kritischen Temperatur unverändert bleibt, so folgt aus (5) und (7), daß

$$b = 4{,}03 \cdot \frac{\nu_c^2 - 1}{\nu_c^2 + 2} \cdot 3\,b \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

---

1) Guye, Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 206 (1890).
2) Traube, Ann. d. Phys. **5**, 552 (1901).
3) Guye, Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 211 (1890).

Digitized by Google

ist. Aus dieser Gleichung, in welcher b auf die Masseneinheit der Substanz bezogen wird, folgt aber weiter:

$$\nu_c = 1{,}126 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (10)$$

Smith hat diesen Schluß an der Hand des bestehenden Beobachtungsmaterials zu prüfen versucht, indem er die Werte ν_c aus der Gleichung:

$$\frac{\nu_c^2 - 1}{\nu_c^2 + 2} = \frac{\nu_t^2 - 1}{\nu_t^2 + 2} \, \frac{1}{2(2-\theta)}; \quad \theta = \frac{273 + t}{273 + t_c} \quad . \; . \; . \; (11)$$

berechnete und miteinander verglich. Seine Resultate sind in nachstehender Tabelle (in gekürzter Form) wiedergegeben.

Tabelle 4 (nach Smith).

	t	$(\nu_D)_t$	t_c	ν_c	Abweichung in Proz.
Gase:					
Sauerstoff	0	1,000 271	— 118,8	1,126	0,0
Äthylen	0	1,000 723	13,0	1,124	— 0,2
Kohlensäure	0	1,000 449	31,35	1,109	— 1,5
Schweflige Säure . .	0	1,000 686	156,0	1,128	+ 0,2
Stickoxyd	0	1,000 516	35,4	1,110	— 1,4
Flüssigkeiten:					
Ammoniak	16,5	1,325	131,0	1,120	— 0,5
Chlorwasserstoff . . .	10,5	1,254	52,3	1,109	+ 0,4
Bromwasserstoff . . .	10,0	1,325	91,3	1,126	— 1,5
Chlor	14,0	1,367	148,0	1,131	0,0
Kohlensäure	15,5	1,192	31,35	1,101	— 2,2

Falls diese Regel durch weitere experimentelle Prüfung bestätigt werden sollte, würde sie offenbar für die Theorie von weittragender Bedeutung sein; es scheint mir jedoch verfrüht, schon jetzt theoretische Konsequenzen aus diesen Resultaten ziehen zu wollen.

Digitized by Google

Fünfter Abschnitt.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge (Dispersion).

Die Dispersion des Lichtes in Gasen ist erst in den letzten Jahren Gegenstand eifriger Studien geworden. Viele voneinander unabhängige Forscher versuchten mit Hilfe von verschiedensten Methoden, den Verlauf der Brechungsexponenten der Gase in Abhängigkeit von der Wellenlänge festzustellen, in der Hoffnung, wichtiges und brauchbares Material zur Frage nach der elektronischen Struktur des Atoms gewinnen zu können. Der von Tag zu Tag anwachsende Vorrat an Zahlen bietet jedoch einen recht wenig befriedigenden Anblick. Die Genauigkeit der Messungen ist sehr verschieden; die absoluten Werte weichen stark voneinander ab; manchmal ist es sogar unmöglich, die gesammelten Resultate graphisch zusammenzufassen und eine kontinuierlich verlaufende Dispersionskurve durch die regellos zerstreuten Punkte zu ziehen; nicht selten ist man berechtigt, die Reinheit der untersuchten Substanzen zu bezweifeln. In Anbetracht dessen ist es auch nicht leicht, das vorhandene Beobachtungsmaterial kritisch zu bewerten und systematisch zu ordnen.

Eine gewisse Unordnung und Planlosigkeit herrscht in bezug auf die von verschiedenen Beobachtern angewandten Dispersionsformeln. Vom theoretischen Standpunkt aus, sollte man allererst fragen, ob ein Gas sich in optischer Hinsicht wie eine monoelektronische Substanz verhält, oder ob der Dispersionsverlauf seines Brechungsexponenten zu der Annahme von „Dispersionselektronen" verschiedener Gattungen zwingt. Reicht die Annahme einer einzigen Gattung von „Dispersionselektronen" aus, so wird man für Spektralgebiete, die weit von Absorptionsstreifen entfernt liegen, die angenäherte Formel

$$\left.\begin{aligned} \nu - 1 &= \frac{C}{n_0^2 - n^2} \\ n &= \frac{1}{T} \\ C &= \frac{1}{8\pi^2}\frac{e^2 N}{m} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Digitized by Google

anwenden können. Öfters wird dann auch der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \frac{3}{2}\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} &= A - \frac{B}{\lambda^2} \\ B &= 2\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N} \\ A &= \frac{B}{\lambda_0^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

gute Dienste leisten. Manche Autoren ziehen die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} &= \varDelta\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right) \\ \varDelta &= 3\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

vor. In den weitaus häufigsten Fällen wird aber die Cauchysche Interpolationsformel

$$\nu - 1 = a\left(1 + \frac{b}{\lambda^2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

als mathematischer Ausdruck des normalen Dispersionsverlaufes benutzt.

Falls die oben angegebenen Formeln zur Beschreibung der Dispersion des Lichtes in Gasen nicht mehr ausreichen sollten, wird man nach einer komplizierteren, der Gleichung (30) analogen und für zwei Gattungen von „Dispersionselektronen" geltenden Beziehung

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = \frac{4\pi e_1^2 N_1}{3 m_1}\frac{1}{n_{01}^2 - n^2} + \frac{4\pi e_2^2 N_2}{3 m_2}\frac{1}{n_{02}^2 - n^2} \quad \ldots \quad (5)$$

greifen müssen. Anstatt dessen wird aber dann am häufigsten die dreigliedrige Formel

$$\nu - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

zu Hilfe genommen. Sie leistet als Interpolationsformel wohl ihre Dienste, ist jedoch zur theoretischen Interpretation der Resultate weniger geeignet.

Die systematische Übersicht des theoretisch verwertbaren Beobachtungsmaterials wollen wir im folgenden in geeigneter Reihenfolge vornehmen. Die Einteilung ist zwar willkürlich, scheint mir jedoch der leichteren Orientierung halber zweckmäßig zu sein.

Digitized by Google

Wir beginnen mit den gasförmigen Elementen: Wasserstoff (H_2); Sauerstoff (O_2); Stickstoff (N_2); Helium (He); Argon (Ar); Neon (Ne); Krypton (Kr); Xenon (Xe).

Wir werden voraussetzen, daß sich diese Gase den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac mit genügender Annäherung fügen, und wollen ihre Brechungsexponenten nach der gewöhnlichen Formel [zweiter Abschnitt, Gleichung (11)] auf den Normalzustand (0°, 760 mm) reduzieren. Diese Gase fassen wir also als die „erste Gruppe" zusammen.

Dann werden wir uns mit den Elementen zu befassen haben, die als Gase oder Dämpfe in bezug auf Refraktion untersucht worden sind, die aber ihren thermodynamischen Eigenschaften nach als ideale Gase nicht behandelt werden dürfen. Chlor (Cl), Brom (Br), Jod (J), Schwefel (S), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), Zink (Zn), Arsen (As), Tellur (Te) wollen wir dieser „zweiten Gruppe" zuordnen. Die Zahlen, welche sich auf diese Elemente beziehen, wollen wir von vornherein nur als provisorische, orientierende und weiterer Nachprüfung bedürfende Daten betrachten. Diese Vorsicht ist deswegen am Platze, weil der Untersuchung solcher Substanzen infolge ihrer hohen Siedetemperatur und eventuell ihrer Färbung (selektiver Absorption) große experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen. Die wertvollen und mit großem Geschick ausgeführten Untersuchungen von Herrn und Frau C. und M. Cuthbertson haben gelehrt, daß diese Schwierigkeiten wohl zu überwinden sind; die Größenordnung der Brechungsexponenten und zum Teil auch die Größenordnung der Dispersion ist für einige Elemente durch diese Arbeiten festgelegt worden.

Als „dritte Gruppe" werden wir die einfachsten gasförmigen Verbindungen, wie Wasserdampf (H_2O), Stickoxydul (N_2O), Stickoxyd (NO), Ammoniak (NH_3) und Ozon (O_3), zusammenfassend behandeln.

Zur „vierten Gruppe" zählen wir gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs mit solchen Elementen, wie Cl, Br, J, S; hierher werden also HCl, HBr, HJ, H_2S und SO_2 gehören.

Die fünfte und letzte Gruppe soll die Resultate der Dispersionsmessungen an einfachsten gasförmigen Kohlenstoffverbindungen: CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CO, CO_2, CS_2, C_2N_2 umfassen.

Digitized by Google

Erste Gruppe: 1. Wasserstoff (H_2).

Wasserstoff gehört zu denjenigen Gasen, deren Dispersion verhältnismäßig am besten bekannt ist. Die Untersuchungen erstrecken sich auf den breiten Spektralbereich von 230 $\mu\mu$ bis 8678,4 $\mu\mu$. Im ultravioletten Teil des Spektrums hat Koch[1])

Tabelle 1. H_2. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Ketteler	Lorenz	Mascart	Perreau	Scheel	J. Koch	C. u. M. Cuthbertson
230,2	—	—	—	—	—	159,4	—
257,7	—	—	—	—	—	154,0	—
276,0	—	—	—	—	—	151,4	—
292,6	—	—	—	—	—	149,5	—
354,4	—	—	—	—	—	144,9	—
398,5	—	—	—	—	—	142,9	—
410,9	—	—	—	—	—	142,5	—
430,8	142,3	—	—	—	—	—	—
435,8	—	—	—	—	140,6	141,8	—
467,7	—	—	—	140,8	139,8	—	—
471,2	—	—	—	—	—	—	—
480,0	—	—	—	140,6	—	—	—
486,1	—	—	—	—	—	—	140,6
491,7	—	—	—	—	—	140,5	—
492,2	—	—	—	—	139,6	—	—
508,5	—	—	139,2	140,0	—	—	—
537,8	—	—	—	139,3	—	—	—
546,1	—	—	—	—	—	139,7	139,7
578,0	—	—	—	—	138,9	—	139,3
589,6	142,9	138,7	138,7	139,0	—	139,2	—
643,8	—	—	138,3	138,5	—	—	—
656,3	—	—	—	—	—	—	138,7
667,6	—	—	—	—	137,6	—	—
670,8	142,0	138,0	—	—	—	138,5	—

20 Brechungsexponenten zwischen 230,2 $\mu\mu$ und 546,2 $\mu\mu$ auf photographischem Wege bestimmt. Einige dieser Zahlen geben wir in vorstehender Tabelle wieder. Tabelle 1 enthält außerdem die Ergebnisse der Untersuchungen von Ketteler[2]), Lorenz[3]),

[1]) J. Koch, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik 8, 20 (1912).
[2]) E. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.
[3]) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70 (1880).

Digitized by Google

Mascart[1]), Perreau[2]), Scheel[3]) und C. und M. Cuthbertson[4]).

Im ultraroten Teile des Spektrums sind zwei Brechungsexponenten:

$$\lambda = 6709{,}4\,\mu\mu \;\ldots\ldots\; (\nu - 1)\,.\,10^6 = 136{,}1$$
$$\lambda = 8678{,}4 \;\text{„}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 136{,}1$$

von J. Koch[5]) gemessen worden.

Zur Darstellung der Dispersion im Wasserstoff wird oft die Formel (4) benutzt. Die Konstante b hat dann folgende Werte:

Nach Ketteler . . . . $b = 7{,}28\,.\,10^{-11}\,\mathrm{cm}^2$
„ Perreau . . . . $b = 7{,}8\;.\,10^{-11}$ „
„ Lorenz . . . . $b = 7{,}63\,.\,10^{-11}$ „
„ Scheel . . . . $b = 6{,}68\,.\,10^{-11}$ „
„ Cuthbertson . . . . $b = 7{,}61\,.\,10^{-11}$ „

Mit genügender Annäherung wird die Dispersion im sichtbaren Spektrum auch durch die Formel (1) wiedergegeben. Für die Konstanten C und n_0^2 sind dann nach C. und M. Cuthbertson folgende Werte:

$$C = 1{,}692\,.\,10^{27}\,\mathrm{sek}^{-2}$$
$$n_0^2 = 12409\,.\,10^{27}\,\mathrm{sek}^{-2}$$

zu setzen. Für die Eigenwellenlänge bekommt man danach

$$\lambda_0 = 85{,}2\,\mu\mu.$$

Das stimmt mit dem von Natanson aus Perreaus Bestimmungen berechneten Werte:

$$\lambda_0 = 87{,}0\,\mu\mu$$

und auch mit der von Siertsema und de Haas[6]) angegebenen Zahl:

$$\lambda_0 = 87{,}0\,\mu\mu$$

gut überein. Nach J. Koch soll

$$\lambda = 88{,}2\,\mu\mu$$

sein.

Natanson[7]) zeigte, daß die Lorenz-Lorentzsche Formel ausgezeichnet mit den Messungen von Perreau und Koch überein-

[1]) E. Mascart, Ann. Ec. Norm. Sup. 6, 1 (1877).
[2]) F. Perreau, Ann. de Chim. et de Phys. 7, 289 (1896).
[3]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 24 (1907).
[4]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] 83, 164 (1909).
[5]) J. Koch, Ann. d. Phys. 17, 658 (1905); Nova Acta Reg. Soc. Ups., Ser. 4, 2 (5), 32 (1909).
[6]) L. A. Siertsema u. M. de Haas, Proc. Amsterdam 14, 592 (1911).
[7]) L. Natanson, Bulletin de l'Acad. Cracovie, April 1907, S. 332.

Digitized by Google

stimmt und auch den Ergebnissen von Scheel und Mascart keineswegs widerspricht. Es kann also als erwiesen gelten, daß Wasserstoff wohl als eine monoelektronische Substanz angesehen werden darf. Die Abweichungen treten erst im ultravioletten Spektrum deutlicher hervor. Sie lassen sich durch die Annahme eines zweiten Absorptionsgebietes im Bereich ganz kurzer Wellen erklären. Ihr Einfluß auf die Dispersion im sichtbaren Spektrum ist jedoch äußerst gering. Aus der Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern gesammelten Zahlen ist zu ersehen, daß, obzwar für die absoluten Brechungsexponenten oft ziemlich verschiedene Werte angegeben werden, der Gang der Dispersion im allgemeinen derselbe bleibt.

2. Sauerstoff (O_2).

Das von Lorenz, Mascart[1]), Ahrberg[2]), C. und M. Cuthbertson[3]), J. Koch[4]) und Rentschler[5]) bezüglich der Dispersion

Tabelle 2. O_2. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in μμ	Lorenz	Mascart	Ahrberg	C. u. M. Cuthbertson	J. Koch	Rentschler
334,2	—	—	—	—	—	283,2
404,7	—	—	—	—	—	277,6
435,9	—	—	274,7	—	274,3	275,2
486,1	—	—	—	273,4	—	—
508,5	—	271,9	—	—	—	—
537,8	—	271,4	—	—	—	—
546,1	—	—	270,6	271,7	270,4	272,5
577,1	—	—	—	—	—	271,9
578,0	—	—	270,1	—	—	—
579,0	—	—	—	270,9	—	—
589,3	271,5	270,2	—	—	269,7	—
643,9	—	269,6	269,2	—	—	—
656,3	—	—	—	269,7	—	—
670,9	270,3	—	—	—	268,3	—
6709,4	—	—	—	—	264,3	—
8678,4	—	—	—	—	265,0	—

1) Nach H. Dufet, Recueil de Données Numeriques. Optique. Paris 1900.
2) F. Ahrberg, Diss. Halle (1909).
3) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc., l. c. (1909).
4) J. Koch, a. a. O.
5) H. C. Rentschler, Astroph. Journ. 28, 435 (1908).

Digitized by Google

des Lichtes im Sauerstoff gesammelte Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 2 (a. v. S.) zusammengestellt.

Verwendet man die Lorenzschen Zahlen zur Ausrechnung der Konstanten der Interpolationsformel (4), so bekommt man

$$b = 6{,}75 \,.\, 10^{-11};$$

aus den von Mascart angegebenen Werten ergibt sich für den Spektralbereich

zwischen 643,7 und 588,8 $\mu\mu$ . . . . . . $b = 4{,}9 \,.\, 10^{-11}$
„ 588,8 „ 537,7 „ . . . . . . $b = 7{,}8 \,.\, 10^{-11}$
„ 588,8 „ 508,4 „ . . . . . . $b = 6{,}4 \,.\, 10^{-11}$

Rentschler gibt an, den Dispersionsverlauf durch die dreigliedrige Formel

$$(\nu - 1) \,.\, 10^7 = 2697{,}4 + \frac{3{,}72}{\lambda^2 \,.\, 10^8} + \frac{1{,}26}{\lambda^4 \,.\, 10^{16}}$$

darstellen zu können. Nach Cuthbertson sollte

$$b = 7{,}33 \,.\, 10^{-11}$$

angesetzt werden; es ist jedoch besser, die Formel (1) mit den Konstanten

$$C = 3{,}397 \,.\, 10^{27}$$
$$n_0^2 = 12\,804 \,.\, 10^{27}$$

zu gebrauchen.

Die Eigenwellenlänge ist

nach Lorenz . . . . $\lambda_0 = 82{,}0\,\mu\mu$
„ Cuthbertson . . . . $\lambda_0 = 83{,}8$ „
„ Koch . . . . $\lambda_0 = 84{,}0$ „

Auch Natanson bekommt aus den von Lorenz und Koch gesammelten Daten auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Formel:

$$\lambda_0 = 82\,\mu\mu.$$

Es mag hervorgehoben werden, daß die Messungen von Lyman[1]) die Existenz einer starken Absorptionsbande im Sauerstoff zwischen $\lambda = 176{,}0$ und $125\,\mu\mu$ erwiesen haben, und auf eine noch weiter liegende kürzerwellige Bande hinweisen. Die aus den Dispersionsmessungen berechnete Eigenfrequenz soll also hier die gemeinsame Wirkung aller jener Resonanzgebiete zum Ausdruck bringen und sie gewissermaßen im theoretischen Bilde einer idealen, monoelektronischen Substanz symbolisch vertreten.

---

[1]) Th. Lyman, Astroph. Journ. 27, 87 (1908).

Digitized by Google

3. Stickstoff (N_2).

Die Angaben, welche sich auf die Dispersion im Stickstoff beziehen, sind nicht sehr zahlreich. Nur fünf Messungsreihen stehen zur Verfügung, und auch diese stimmen miteinander kaum überein. Aus den Mascartschen Zahlen (Tabelle 3) folgen für verschiedene Spektralteile verschiedene Werte der Konstanten der Formel (4):

Zwischen 656,3 und 588,8 $\mu\mu$ . . . $b = 5{,}2 \cdot 10^{-11}$
„ 588,8 „ 537,7 „ . . . $b = 7{,}6 \cdot 10^{-11}$
„ 588,8 „ 508,5 „ . . . $b = 7{,}3 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 3. N_2. $(\nu - 1) \cdot 10^6$.

λ in μμ	Mascart	Scheel	Rentschler	C. u. M. Cuthbertson	J. Koch[1])
237,9	—	—	—	(324,70)	326,08
246,5	—	—	—	—	323,64
257,7	—	—	—	(319,86)	320,84
275,4	—	—	—	—	317,21
285,8	—	—	—	(314,79)	315,42
292,6	—	—	—	—	314,34
334,2	—	—	307,0	(309,07)	309,37
354,5	—	—	—	—	307,63
365,0	—	—	303,4	—	305,11
390,8	—	—	—	—	304,72
398,5	—	—	—	—	—
404,6	—	—	301,0	—	—
407,9	—	—	—	(304,13)	304,24
435,8	—	302,0	299,5	—	—
471,2	—	301,4	—	—	—
486,1	—	—	—	301,2	—
491,7	—	—	—	—	301,06
492,2	—	299,9	—	—	—
508,5	299,4	—	—	—	—
537,8	298,6	—	296,7	—	—
546,1	—	298,2	—	299,8	299,77
576,9	—	—	296,6	—	—
578,0	—	297,6	—	—	—
589,6	297,3	—	—	—	—
643,8	296,6	—	—	—	—
656,3	—	—	—	298,2	—
657,6	—	296.1	—	—	—
705,6	—	294,5	—	—	—

[1]) J. Koch, Arkiv för Mat., Astron. och Fysik 9 [6] (1913).

Digitized by Google

Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Mascartschen Messungen ein treues Bild der Dispersion gewähren. Verdächtig erscheint vor allem der Umstand, daß die von Mascart für Stickstoff und Sauerstoff gefundenen Werte b größer sind als der entsprechende Wert für Luft. Nach Mascart ist nämlich für Stickstoff

$$b = 6{,}7 \,.\, 10^{-11},$$

nach Scheel

$$b = 7{,}7 \,.\, 10^{-11}$$

zu setzen. Aus den Messungen von C. und M. Cuthbertson ergibt sich:

$$b = 5{,}496 \,.\, 10^{-11},$$

während die Konstanten der Formel (1)

$$C = 5{,}0345 \,.\, 10^{27}$$

$$n_0^2 = 17095 \,.\, 10^{27}$$

sein sollen.

Die Resultate der Messungen der zuletzt genannten Autoren sind im Einklang mit der Beziehung, welche zwischen der Refraktion einer Mischung (Luft) und dem Brechungsvermögen ihrer Komponenten zu bestehen scheint (vgl. Abschnitt 6). Auf Grund dieser Bestimmungen, die in bezug auf Genauigkeit allen anderen überlegen sind, könnte man schließen, daß, falls der Stickstoff als eine monoelektronische Substanz angesehen wird, die Eigenwellenlänge seiner „Dispersionselektronen"

$$\lambda_0 = 72\,\mu\mu$$

sein müsse. Aus den von Scheel angegebenen Zahlen findet Natanson den Wert

$$\lambda_0 = 88\,\mu\mu.$$

Die neuesten Messungen von J. Koch stimmen im allgemeinen mit den Angaben von Cuthbertson sehr gut überein. Abweichungen treten erst im ultravioletten Spektrum auf. Sie sind aus den durch Interpolation der Cuthbertsonschen Dispersionsformel ins Ultraviolett berechneten und in Klammern in der Tabelle angebrachten Zahlen ersichtlich. Koch glaubt, die Dispersion besser mit einer zweigliedrigen Formel:

$$\frac{3}{2}\,\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{3\,953\,450 \,.\, 10^{-8}}{152{,}294 - 10^{-8}\,\lambda^{-2}} + \frac{837\,340 \,.\, 10^{-8}}{240{,}65 + 10^{-8}\,\lambda^{-2}}$$

ausdrücken zu können. Seiner Ansicht nach sind zwei Elektronenarten erforderlich, um die Beobachtungen genau wieder-

Digitized by Google

zugeben, obwohl die Abweichungen von der einfachen Formel ziemlich gering sind. Die Eigenwellenlänge der ersten Gattung von Dispersionselektronen liegt ungefähr bei 81 $\mu\mu$, während die der anderen so weit im Ultraviolett gelegen ist, daß ihr Einfluß auf die Dispersion im sichtbaren Spektrum kaum in Betracht kommt.

4. Helium (He).

Die Refraktion in Helium ist zuerst für weißes Licht von Rayleigh[1]), dann für den mittleren Teil des Spektrums (Na-Licht) von Ramsay und Travers[2]) bestimmt worden. Es handelte sich dabei um den relativen Wert der Refraktion in bezug auf Luft, deren Brechungsvermögen = 1 gesetzt wurde. Rayleigh findet für dieses Verhältnis die Zahl 0,146, während Ramsay und Travers etwa 0,1238 angeben. Benutzt man für den Brechungsexponenten ν_D der Luft den von Kayser und Runge ermittelten Wert 1,000292, so folgt für Helium (nach Ramsay und Travers)

$$\nu_D = 1{,}0000361.$$

Etwa 3 Proz. niedriger ist der von Burton[3]), Cuthbertson-Metcalfe[4]) und C. und M. Cuthbertson[5]) gefundene Wert.

Tabelle 4 enthält alle bis jetzt gemessenen Brechungsexponenten des Heliums. Scheel und Schmidt[6]) finden

$$\nu_D = 1{,}0000343$$

und geben an, keine Dispersion bemerkt zu haben. Die Werte für verschiedene Wellenlängen sollen — ihrer Ansicht nach — innerhalb der Fehlergrenzen sich um diesen Wert herumbewegen. Nach Burton läßt sich die Dispersion durch die Formel

$$\nu - 1 = 0{,}0000347\left(1 + \frac{2{,}2}{\lambda^2 . 10^{11}}\right)$$

ausdrücken; dieselbe Formel umfaßt auch die von C. und M. Cuthbertson angegebenen Werte. Alle neun Punkte liegen merklich

---

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **59**, 201 (1896).

2) Ramsay u. Travers, ebend. [A] **62**, 225 (1898); **67**, 330 (1900).

3) W. Burton, ebend. [A] **80**, 404 (1908).

4) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, ebend. [A] **80**, 418 (1908).

5) C. u. M. Cuthbertson, ebend. [A] **84**, 13 (1910).

6) K. Scheel u. R. Schmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 207 (1908).

Digitized by Google

Tabelle 4. He. $(\nu - 1) \cdot 10^7$.

λ in μμ	Burton	Cuthbertson-Metcalfe	Herrmann	C.u.M.Cuthbertson	J. Koch
237,9	—	—	—	—	362,54
246,5	—	—	—	—	360,63
257,7	—	—	—	—	359,63
275,4	—	—	—	—	358,24
285,8	—	—	—	—	357,51
292,6	—	—	—	—	356,48
334,2	—	—	—	—	355,98
370,5	—	—	—	—	353,09
390,8	—	—	—	—	352,61
398,5	—	—	—	—	352,04
410,9	—	—	—	—	351,38
435,9	—	—	353,5	—	—
486,1	351,0	—	—	—	—
491,7	—	—	—	—	349,80
501,6	350,8	—	—	—	—
530,0	—	349,8	—	—	—
546,1	350,4	—	345,3	349,5	349,24
576,0	—	—	} 343,7	—	—
579,0	—	—		349,2	—
587,6	350,0	—	—	—	—
589,6	350,0	349,3	—	—	—
643,8	—	—	340,5	348,6	—
650,0	—	349,0	—	—	—
656,3	350,6	—	—	—	—

auf einer Geraden, welche der λ-Koordinate nahezu parallel verläuft. Auch die von Herrmann[1]) eingetragenen Punkte schreiben der Dispersionskurve einen geradlinigen Verlauf vor. Die Gerade ist jedoch viel stärker gegen die Horizontale geneigt, d. h. der Dispersionsverlauf noch steiler, als es den Angaben der englischen Forscher entsprechen würde. C. und M. Cuthbertson drücken die Dispersion mit Hilfe der Formel (1) aus, wobei die Konstanten den Wert:

$$C = 2{,}424\,76 \cdot 10^{27}$$
$$n_0^2 = 34\,991{,}7 \cdot 10^{27}$$

haben sollen.

Die neuesten Bestimmungen von J. Koch[2]) erstrecken sich ziemlich weit ins Ultraviolett. Ein direkter Vergleich mit anderen

[1]) C. Herrmann, Diss. Halle 1908.
[2]) J. Koch, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik, l. c.

Digitized by Google

Beobachtungen ist demnach so gut wie ausgeschlossen. Wenn man jedoch eine Extrapolation der Cuthbertsonschen Dispersionsformel vornimmt, so zeigt sich, daß die beiden Dispersionskurven sich um so mehr voneinander entfernen, je weiter man sie ins Ultraviolette verfolgt.

Koch drückt die Dispersion mit Hilfe der Formel

$$\frac{2}{3}\,\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} = 28\,860{,}8 - \frac{67{,}763\,.\,10^{-8}}{\lambda^2}$$

aus. Aus den Konstanten dieser Formel ergibt sich

$$\lambda_0 = 48{,}5\,\mu\mu.$$

Bezeichnet man mit p die Anzahl der Elektronen pro Molekül, so folgt weiter

$$p\frac{e}{m} = 2{,}15\,.\,10^7.$$

Auf Grund der Untersuchungen von J. J. Thomson und E. Rutherford ist man berechtigt, anzunehmen, daß ein Heliumatom aus einem α-Teilchen durch Anlagerung von zwei negativen Elektronen entsteht. Das Heliumatom enthält demnach zwei locker gebundene Elektronen. Setzt man $p = 2$ in die oben angegebene Gleichung, so bekommt man für $\frac{e}{m}$ den Wert

$$1{,}08\,.\,10^7.$$

Im Fall des Wasserstoffs hat Koch mit Hilfe derselben Überlegung für

$$p = 2 \;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\; \frac{e}{m} = 1{,}05\,.\,10^7$$

ausgerechnet. Beide Werte stimmen gut miteinander überein, weichen aber beträchtlich von dem für langsame Kathodenstrahlen gefundenen Wert ab.

Koch[1]) führt die Ursache dieser Diskrepanz auf die Koppelung beider Elektronen zurück und folgert aus der Übereinstimmung zwischen H_2 und He, daß der „Koppelungskoeffizient" bei beiden derselbe ist. Im Anschluß daran hebt er als bemerkenswert hervor, daß die Eigenwellenlängen für die He-Elektronen und H_2-Elektronen fast genau umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind.

[1]) J. Koch, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik 8, 20 (1912).

Digitized by Google

5. Argon (Ar).

Nach Ramsay und Travers[1]) ist für Na-Licht die Refraktion des Argons, bezogen auf Luft = 1 durch die Zahl 0,968 angegeben. Daraus folgt, wenn man den Brechungsexponenten der Luft gleich 1,000 292 setzt, der Wert

$$\nu_D = 1{,}000\,282\,8.$$

Die Dispersion ist von Burton, Ahrberg und C. und M. Cuthbertson bestimmt worden. Die Resultate dieser Messungen (Tabelle 5) stimmen miteinander nicht überein. Die Abweichungen

Tabelle 5. Ar. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Burton	Ahrberg	C. u. M. Cuthbertson
435,9	—	285,1	—
479,9	—	—	283,8
486,1	286,0	—	—
501,6	285,6	—	—
508,6	—	—	283,0
520,9	—	—	282,8
546,1	284,6	281,6	282,3
577,0	—	280,2 (für 577,0 und 579,0)	281,7
579,0	—		281,7
587,6	283,8	—	—
589,6	283,7	—	—
643,8	—	—	280,8
656,3	282,9	—	—

treten bei graphischer Darstellung noch deutlicher zutage. Burton sucht seine Zahlen mit der Interpolationsformel:

$$\nu - 1 = 0{,}000\,279\,2 + \frac{1{,}6}{\lambda^2 . 10^{15}}$$

zu verbinden. C. und M. Cuthbertson zeigten, daß die Burtonschen Werte der Formel (1) genügen, wenn die Konstanten

$$C = 9{,}124 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 16\,335 . 10^{27}$$

angenommen werden. Ihren eigenen Messungen gemäß würden aber eher die Konstanten

$$C = 9{,}432\,64 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 17\,008{,}9 . 10^{27}$$

zu gebrauchen sein.

---

[1]) Ramsay u. Travers, Proc. Roy. Soc. [A] 67, 331 (1900).

Digitized by Google

6. Neon (Ne). — 7. Krypton (Kr). — 8. Xenon (Xe).

Die Refraktion und Dispersion dieser Edelgase ist von C. und M. Cuthbertson [1]) sorgfältig untersucht worden (Tabelle 6).

Tabelle 6. $2.(\nu-1).10^6$.

λ in $\mu\mu$	Ne	Kr	Xe
479,9	134,62	863,61	142,57
508,6	134,46	860,68	141,85
520,9	134,42	859,55	141,58
546,0	134,32	857,48	141,09
576,9	134,21	855,29	140,58
579,0	134,21	855,22	140,55
643,8	134,03	851,60	139,78
670,8	—	850,66	139,46

Die Zahlen beziehen sich auf zweiatomige Teilchen; die auf 0° und 760 mm Hg reduzierten Werte $(\nu-1).10^6$ sind deswegen mit 2 multipliziert. Die Dispersion kann mit genügender Annäherung durch die Gleichung (1) wiedergegeben werden; dabei sind die entsprechenden Konstanten folgendermaßen zu wählen (Tabelle 7).

Tabelle 7.

	Ne	Kr	Xe
$C.10^{27}$	5,18652	10,6893	12,2418
$n_0^2.10^{27}$	38916,2	12767,9	8977,9

Zweite Gruppe.

Die Refraktion der Gase, mit welchen wir uns bis jetzt zu befassen hatten, ist immer auf den Normalzustand (0°, 760 mm Hg) reduziert worden. Diese Reduktion basiert auf einigen Prämissen. Nehmen wir an, wir hätten z. B. im Wasserstoff von der Dichte ϱ bei dem Druck p und bei der Temperatur t die Refraktion $\nu'-1$ gemessen; wir postulieren dann die Beziehung

$$\frac{\nu-1}{\varrho_0}=\frac{\nu'-1}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

und fügen die Relation

$$\varrho_0=\varrho\frac{T}{273}\cdot\frac{760}{p} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (2)$$

[1]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] 83, 149 (1909); 84, 13 (1910).

Digitized by Google

hinzu. Gleichung (2) drückt bekanntlich eine Konsequenz des Boyleschen und Gay-Lussacschen Gesetzes aus und führt zusammen mit (1) zu der Reduktionsformel

$$\nu - 1 = (\nu' - 1)\frac{T}{273}\cdot\frac{760}{p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Die physikalische Bedeutung der Größe $(\nu - 1) \cdot 10^6$ kann demnach folgendermaßen ausgedrückt werden: sie läßt den Einfluß erkennen, den die gleiche Anzahl von Molekülen verschiedener Gase auf eine Welle von der Frequenz n auszuüben vermag.

Sobald wir aber mit einem Gas zu tun haben, dessen Zustand weit von dem eines „idealen Gases" entfernt ist, wird dieses Verfahren nicht mehr zulässig. Will man die Refraktion verschiedener gasförmiger Substanzen dennoch quantitativ miteinander vergleichen, so wird man, um ein einheitliches Maß verwenden zu können, die Aufgabe anders formulieren müssen.

Wir wollen annehmen, wir hätten unter denselben Bedingungen (des Druckes und der Temperatur) außer dem Brechungsexponenten (ν') auch die Dichte (ϱ) eines Elementes in Gas- oder Dampfform bestimmt und wollen erfahren, welchen Einfluß auf die Geschwindigkeit einer Lichtwelle die Atome dieses Elementes ausüben würden, wenn ihre Anzahl in der Volumeneinheit gleich der Anzahl der Wasserstoffatome im Normalzustande gewesen wäre. Wir bezeichnen mit ϱ die gemessene, mit ϱ_0 die unbekannte, dem Normalzustand des Wasserstoffs entsprechende und in diesem Sinne laut Definition „normale" Dichte und folgern aus Gleichung (1), daß

$$\frac{\nu - 1}{\nu' - 1} = \frac{\varrho_0}{\varrho} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

sein muß. Die Größe ϱ_0 darf aber jetzt nicht mehr auf Grund der Gasgesetze berechnet, sondern muß auf andere Weise, ohne Hypothese des idealen Gases, ermittelt werden. Wir wissen, daß, wenn die Anzahl der Atome eines Dampfes pro Volumeneinheit gleich ist der Anzahl der Wasserstoffatome im Normalzustand, die Dichten ϱ_0 und $(\varrho_H)_0$ sich zueinander wie die Atomgewichte verhalten. Es ist also:

$$\frac{\varrho_0}{(\varrho_H)_0} = \frac{a}{a_H}$$

oder mit anderen Worten:

$$\varrho_0 = (\varrho_H)_0 \cdot \frac{a}{a_H} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Digitized by Google

Daraus folgt aber:

$$\nu - 1 = (\nu' - 1) \cdot \frac{(\varrho_H)_0}{\varrho} \cdot \frac{a}{a_H} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

Diese Reduktionsformel ist von C. und M. Cuthbertson bei der Bestimmung der Refraktion der Dämpfe einiger Elemente benutzt worden. Die Zahlen, welche man mit Hilfe der Formeln (3) und (6) ausrechnet, sind jedoch miteinander ohne weiteres nicht vergleichbar. Um sie daher voneinander zu unterscheiden, werden wir den Wert $(\nu - 1)$, falls er mit Hilfe der Formel (6) gewonnen würde, mit einem Stern: $(\nu - 1)^*$ versehen.

Setzen wir voraus, daß ein Wasserstoffteilchen aus 2 Atomen zusammengesetzt ist, und daß ein Teilchen des untersuchten Dampfes aus p Atomen besteht, so bekommen wir für das Verhältnis des Brechungsvermögens, berechnet nach (6) bzw. (3):

$$\frac{(\nu - 1)^*}{\nu - 1} = \frac{2}{p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Bei der Ableitung der Reduktionsformel (6) handelte es sich um den Einfluß gleicher Anzahl verschiedener Atome auf die Phasengeschwindigkeit der Lichtwellen. Wird nach dem Einfluß gleicher Anzahl von Teilchen verschiedener gasförmiger Verbindungen auf die Lichtgeschwindigkeit gefragt, so kann die Aufgabe ganz analog formuliert werden, und die Reduktionsformel unterscheidet sich dann von (6) nur dadurch, daß in ihr an Stelle des Verhältnisses $\frac{a}{a_H}$ das Verhältnis der Molekulargewichte $\frac{\mu}{\mu_H}$ auftritt.

Der größte Teil der zur zweiten Gruppe gehörenden Substanzen ist von Cl. Cuthbertson und seinen Mitarbeitern [1]) untersucht worden. Wir werden im folgenden diejenigen Elemente, die als Bestandteile einfachster gasförmiger Verbindungen auftreten (etwa Cl, Br, J, S), etwas ausführlicher behandeln; in bezug auf alle übrigen wollen wir uns mit der Angabe der endgültigen Ergebnisse begnügen.

[1]) C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. Roy. Soc. [A.] **213**, 1 (1913).

Digitized by Google

9. Chlor (Cl).

Die ersten Bestimmungen der Refraktion des weißen Lichtes im Chlor rühren von Dulong[1]) her. Er verglich die Refraktion des Chlors (von der Dichte 2,47) mit der Refraktion der Luft (Dichte 1) und fand den Brechungsexponenten $\nu = 1{,}000772$. Nach Mascart[2]) ist der Brechungsexponent bei etwa 12°:

$$\nu = 1{,}000768.$$

Die Dispersion ist erst unlängst von C. und M. Cuthbertson bestimmt worden (Tabelle 8).

Tabelle 8. Cl.

λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* \cdot 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* \cdot 10^6$
480,0	791,66	576,9	781,35
508,6	787,91	579,0	781,21
520,9	786,51	643,8	777,03
546,1	784,00	670,8	775,63

Wendet man zur Darstellung der Dispersion die Formel (1) mit den Konstanten

$$C = 7{,}313 \cdot 10^{27}$$
$$n_0^2 = 9629{,}4 \cdot 10^{27}$$

an, so erhält man einen im allgemeinen ähnlichen Verlauf der Funktion $\nu(\lambda)$. Es ist jedoch hervorzuheben, daß die theoretische und die experimentelle Kurve sich in zwei Punkten schneiden. Das beweist, daß das Bild einer monoelektronischen Substanz in diesem Fall nicht anwendbar ist, was auch auf Grund anderer Eigenschaften dieses Gases vorauszusehen war. Chlor ist ein gefärbtes Gas. Die Untersuchungen von Miss Laird[3]) über die Absorption des Lichtes im Chlor lassen ein sehr kompliziertes Absorptionsspektrum auf dem Gebiete zwischen 479,9 und 535,0 $\mu\mu$ erkennen; eine 60 cm dicke Schicht des Gases verschluckt außerdem alle zwischen 259 und 465 $\mu\mu$ liegende Wellen. Das von Miss Laird photographierte Spektrum besteht aus einer sehr großen Zahl außerordentlich feiner, dicht nebeneinander liegender

[1]) Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. **31**, 154 (1826).

[2]) Mascart, Compt. rend. 1878, S. 32.

[3]) E. Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85 (1901).

Digitized by Google

Absorptionslinien. Es ist nicht leicht, den Einfluß eines solchen Linienspektrums auf die Dispersion des Brechungsexponenten zu beurteilen. C. und M. Cuthbertson versuchten, diesen Einfluß experimentell zu ermitteln. Der Versuch ist aber erfolglos geblieben. Es lag vermutlich daran, daß die von den Verfassern verwendeten Apparate noch viel zu schwache Dispersion hatten; es ist kaum denkbar, daß man mit Hilfe eines Monochromators so feine Spektralgebiete ausschneiden könnte, wie die, welche zwischen benachbarten Absorptionsstreifen des Chlors liegen. Das von Miss Laird photographierte Spektrum kann erst mit Hilfe eines stark dispergierenden Rowlandschen Gitters auseinandergezerrt werden. Es wäre vielleicht nicht aussichtslos, den Nachweis der anomalen Dispersion im Chlor mit Hilfe der horizontalen Streifen im kontinuierlichen Spektrum eines sehr stark dispergierenden Gitters zu versuchen.

10. Brom (Br).

Mascart[1]) hat für D-Licht:

$$\nu = 1{,}001125$$

gefunden.

Die Bestimmung der Dispersion ist sehr schwierig, weil das gefärbte Gas im Sichtbaren stark absorbiert. C. und M. Cuthbertson geben folgende Brechungsexponenten an (Tabelle 9).

Tabelle 9. Br.

λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$
546,1	1184,9	580,0	1173,5
560,0	1179,6	600,0	1166,2
570,0	1176,2	643,8	1157,0
575,0	1174,1	670,8	1152,5

Die Konstanten der Dispersionsformel (1) sind danach:

$$C = 4{,}2838 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 3919{,}2 . 10^{27}$$

Aus oben dargelegten Gründen ist es den Verfassern nicht gelungen, den Einfluß der Absorption im Sichtbaren auf die Dispersion des Brechungsindex festzustellen.

[1]) H. Dufet, Recueil de Données etc., a. a. O.

Digitized by Google

11. Jod (J).

Le Roux[1]) hat festgestellt, daß der Verlauf der Dispersion im Joddampf anomal ist. Hurion[2]) versuchte die Brechungsexponenten für rotes und violettes Licht mit Hilfe eines mit Joddampf gefüllten und bis 700° erhitzten Prismas zu messen. Die Messung ergab:

Für rotes Licht 1,002 05
„ violettes Licht 1,001 92

Unlängst haben C. und M. Cuthbertson[3]) einen neuen Versuch gemacht, den Dispersionsverlauf im sichtbaren Spektrum quantitativ zu bestimmen. Das Resultat ist im Prinzip mit den Angaben von Hurion identisch. Wegen großer technischer Schwierigkeiten ist auch kaum mehr als die Größenordnung der Dispersion ermittelt worden. In Anbetracht starker selektiver Absorption und deutlicher Anomalie sind die nachstehenden Zahlen (Tabelle 10) ziemlich unsicher:

Tabelle 10. J.

λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^* . 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^* . 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^* . 10^6$
670,8	1970	618,0	2130	510,0	2210
643,8	2100	560,0	2170	500,5	2160
621,5	2130	525,0	2250	500,0	2120

Die Verfasser haben sich der Methode der gewöhnlichen Zählung der Interferenzstreifen bedient; die Methode der gekreuzten Prismen oder die der horizontalen Streifen im kontinuierlichen Spektrum würde für diese Bestimmung geeigneter gewesen sein.

12. Schwefel (S), 13. Phosphor (P), 14. Fluor (F), 15. Quecksilber (Hg), 16. Arsen (As), 17. Zink (Zn), 18. Cadmium (Cd), 19. Selen (Se), 20. Tellur (Te)

sind im Dampfzustand von C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe[4]) untersucht worden. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

---

[1]) Le Roux, Compt. rend. **51**, 171 (1860); **55**, 127 (1862). Pogg. Ann. **117**, 659 (1862).

[2]) Hurion, Ann. Ec. Norm. Sup. **6**, 367 (1887).

[3]) a. a. O.

[4]) C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe, Phil. Trans. Roy. Soc. [A.] **207**, 135 (1908).

Digitized by Google

Tabelle 11. $(\nu-1)^* . 10^6$.

	$\lambda = 518,3\ \mu\mu$	$\lambda = 546,0\ \mu\mu$	$\lambda = 589,3\ \mu\mu$	$\lambda = 656,3\ \mu\mu$
S	—	—	1101	—
P	—	—	1197	—
F	—	—	195	—
Hg	1885	1882	1866	1799
As.	—	1580	1550	—
Zn.	2070	2150	2060	1960
Cd.	2780	2725	2675	2675
Se	—	1570	1565	1530
Te.	—	2620	2495	2370

In Anbetracht einer interessanten, von Cuthbertson angedeuteten Beziehung, welche zwischen der Refraktion der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System (vgl. nächstfolgenden Abschnitt) zu bestehen scheint, wäre eine eingehende Wiederholung dieser Messungen von großem Interesse.

Dritte Gruppe: 21. Wasserdampf (H_2O).

Dufet gibt mehrere Brechungsindices für gelbes (Na-)Licht an:

Nach Fizeau ist . . . . $(\nu-1) . 10^6 = 254{,}0$
„ Jamin „ . . . . $(\nu-1) . 10^6 = 257{,}9$
„ Mascart „ . . . . $(\nu-1) . 10^6 = 257{,}0$
„ Lorenz „ . . . . $(\nu-1) . 10^6 = 250{,}0$

Die neuesten Messungen von C. und M. Cuthbertson sind mit mehreren Wellen des sichtbaren Spektrums ausgeführt worden und ergaben folgendes Bild des Dispersionsverlaufes (Tabelle 12):

Tabelle 12. H_2O.

λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^* . 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^* . 10^6$
477,9	254,95	576,9	251,95
508,6	253,80	579,0	251,91
520,9	253,45	643,8	250,69
546,1	252,70	670,8	250,28

$$C = 2{,}62707 . 10^{27} \qquad n_0^2 = 10697 . 10^{27}.$$

22. Stickoxydul (N_2O).

Nach Dulong ist für weißes Licht $\nu = 1{,}000507$, nach Jamin für rotes Licht $\nu = 1{,}000507$.

Digitized by Google

Die Dispersion im sichtbaren Spektrum haben Mascart und C. und M. Cuthbertson untersucht. Ihre Resultate sind in nachstehender Tabelle 13 enthalten:

Tabelle 13. N_2O.

λ in $\mu\mu$	Mascart $(\nu-1).10^6$	Cuthbertsons $(\nu-1)^*.10^6$	λ in $\mu\mu$	Mascart $(\nu-1).10^6$	Cuthbertsons $(\nu-1)^*.10^6$
477,9	523,0	514,15	576,9	—	508,57
508,6	520,7	512,08	579,0	—	508,48
520,9	—	511,45	589,6	515,2	—
537,8	519,2	—	643,8	513,2	506,16
546,1	—	510,00	670,8	—	505,44

Die Konstanten der Dispersionsformel (1) sind nach Cuthbertson:

$$C = 5,6685 \,.\, 10^{27}$$
$$n_0^2 = 11416 \,.\, 10^{27}$$

23. Stickoxyd (NO).

Nach Dufet haben

Dulong (weißes Licht) . . . . . . $\nu = 1,000\,302$
Mascart (Na-Licht) . . . . $\nu = 1,000\,2971$

gefunden. Cuthbertson und Metcalfe[1]) haben im Jahre 1908 eine Bestimmung der Refraktion für $\lambda = 589,3\,\mu\mu$ vorgenommen und geben $(\nu-1)^*.10^6 = 293,9$ an.

C. und M. Cuthbertson[2]) haben den Gang der Dispersionskurve in dem Spektralbereich zwischen $480\,\mu\mu$ und $671\,\mu\mu$ verfolgt (Tabelle 14) und geben ihn durch die Formel (1) mit den Konstanten:

$$C = 3,5210 \,.\, 10^{27}$$
$$n_0^2 = 12216 \,.\, 10^{27}$$

wieder.

Tabelle 14. NO.

λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^*.10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu-1)^*.10^6$
480,0	297,76	576,9	294,74
508,6	296,66	579,0	294,68
520,9	296,22	643,8	293,44
546,1	295,50	670,8	293,06

[1]) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. [A.] **80**, 406 (1908).
[2]) C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. Roy. Soc. [A.] **213**, 1 (1913).

Digitized by Google

24. Ammoniak (NH_3).

Die älteren Untersuchungen der Refraktion des Lichtes im Ammoniak führten zu folgenden Zahlen (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Beobachter	Wellenlänge	$(\nu - 1) \cdot 10^6$
Biot-Arago	Weißes Licht	381
Dulong.	" "	383
Mascart	D "	377
Lorenz.	L "	373
Lorenz.	D "	371
Walker	D "	379

Die Dispersion ist einerseits von C. und M. Cuthbertson, andererseits von S. Loria und J. Patkowski[1]) untersucht worden (Tabelle 16).

Tabelle 16.

λ in $\mu\mu$	C. und M. Cuthbertson $(\nu - 1)^* \cdot 10^6$	Loria-Patkowski $(\nu - 1) \cdot 10^6$
435,8	—	396,1
480,0	383,00	—
486,1	—	391,8
508,6	380,83	—
520,9	380,02	—
546,1	378,60	387,0
576,9	377,07	—
579,0	377,01	—
587,5	—	384,8
643,8	374,55	—
656,3	—	382,5
670,8	373,76	—

Beide Zahlenreihen stimmen scheinbar miteinander nicht überein. Das liegt aber daran, daß die Cuthbertsonschen Werte nach der Formel (6) reduziert worden sind und demnach eine andere physikalische Bedeutung haben. Loria und Patkowski haben sich der Reduktionsformel (3) bedient und für den Temperaturkoeffizienten α den von G. W. Walker experimentell bestimmten Wert: $\alpha = 0{,}00390$ angenommen. Rechnet man mit

[1]) S. Loria u. J. Patkowski, Bulletin de l'Acad. Cracovie, A., Oktober, 494 (1913).

Digitized by Google

den von **Loria** und **Patkowski** gesammelten Daten nach der in Formel (6) angegebenen Weise, so erhält man z. B. für

$$\lambda = 546{,}1 \ldots . (\nu - 1)^* = 0{,}0003786,$$

also genau denselben Wert, den **Cuthbertsons** angegeben haben.

Zur Darstellung der Dispersion mit Hilfe der Formel (1) sind nach **Cuthbertson** die Konstanten:

$$C = 2{,}9658 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 8135{,}3 . 10^{27},$$

nach **Loria** und **Patkowski** die Werte:

$$C = 2{,}7898 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 7509{,}8 . 10^{27}$$

zu gebrauchen.

25. Ozon (O_3).

Die Refraktion und Dispersion des Ozons kann für das von uns behandelte Problem von großer Bedeutung sein, weil in ihr der etwaige Einfluß der Polymerisation auf die optischen Konstanten zum Vorschein kommen könnte. Indessen ist die Untersuchung des reinen Ozons bei normaler Temperatur unmöglich. C. und M. **Cuthbertson**[1]) begnügten sich daher mit der Untersuchung einer Mischung von O_2 und O_3 und berechneten auf Grund der Mischungsregel (vgl. Abschnitt 6) die Refraktion des reinen Ozons. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle 17 enthalten:

Tabelle 17. O_3.

λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* . 10^6$
480,0	532,90	570,0	516,24
508,5	526,21	590,0	515,14
520,9	523,75	643,8	509,68
546,1	520,00	670,8	507,64

Formel (1) mit den Konstanten

$$C = 2{,}0414 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 4221{,}3 . 10^{27}$$

[1]) C. u. M. **Cuthbertson**, Phil. Trans., l. c.

Digitized by Google

gibt eine Kurve, deren Krümmung stärker ist als es der Erfahrung entspricht. Daraus kann man folgern, daß die Hypothese einer monoelektronischen Substanz in diesem Fall nicht anwendbar ist; in den O_3-Teilchen scheinen mindestens zwei Arten von „Dispersionselektronen" wirksam zu sein.

Vierte Gruppe.

Dieser Gruppe gehören die einfachsten gasförmigen Verbindungen: HCl, HBr, HJ, H_2S und SO_2 an.

26. Chlorwasserstoff (HCl). 27. Bromwasserstoff (HBr). 28. Jodwasserstoff (HJ).

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit den Halogenen sind wegen der Beziehung zwischen Refraktion und chemischer Zusammensetzung von großem Interesse. Sie sind aber bis jetzt wenig untersucht worden.

Neben einigen Zahlen, die von Mascart herrühren:

HCl . . . . $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$ . . . . $\nu = 1{,}000\,444$
HBr . . . . $\lambda = 589{,}3$ „ . . . . $\nu = 1{,}000\,570$
HJ . . . . $\lambda = 589{,}3$ „ . . . . $\nu = 1{,}000\,906$

und einer Angabe von Dulong:

HCl . . . . weißes Licht . . . . $\nu = 1{,}000\,447$

finden wir nur noch eine Messungsreihe von C. und M. Cuthbertson[1]) vor. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Tabelle 18. $(\nu - 1)^* . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	HCl	HBr	HJ
479,9	451,87	621,60	939,00
508,6	450,07	618,24	932,57
520,9	449,30	617,04	930,15
546,1	448,00	614,90	925,80
576,9	446,66	612,56	921,06
579,0	446,56	612,45	920,87
643,8	444,44	608,78	913,34
670,8	443,75	607,52	910,87

[1]) C. u. M. Cuthbertson, Phil. Trans., l. c.

Digitized by Google

Die Dispersion dieser Gase läßt sich mit Hilfe der Konstanten (vgl. Tabelle 19) C und n_0^2 durch die Formel (1) mit genügender Annäherung darstellen.

Tabelle 19.

	$C \cdot 10^{-27}$	$n_0^2 \cdot 10^{-27}$
HCl	4,6425	10 664,0
HBr	5,1446	8 668,4
HJ	5,7900	6 556,4

29. Schwefelwasserstoff (H_2S).

Die Refraktion des weißen Lichtes im Schwefelwasserstoff ist von Arago:

$$\nu = 1{,}000\,636$$

und Dulong:

$$\nu = 1{,}000\,641$$

bestimmt worden. Nach einer Angabe von Mascart ist der Brechungsexponent für Na-Licht gleich

$$\nu = 1{,}000\,619.$$

C. und M. Cuthbertson[1]) finden folgenden Dispersionsverlauf (Tabelle 20).

Tabelle 20. H_2S.

λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1)^* \cdot 10^6$
486,1	650,9
546,1	644,0
579,0	641,2
656,3	636,2

30. Schweflige Säure (SO_2).

Die Dispersion ist von Ketteler[2]), C. u. M. Cuthbertson und Stuckert[3]) gemessen worden (Tabelle 21).

---

[1]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] 83, 173 (1909).
[2]) Ketteler, Theoretische Optik, S. 478 (1885).
[3]) Stuckert, Diss. Karlsruhe (1910).

Digitized by Google

Tabelle 21. SO_2.

λ in $\mu\mu$	Ketteler $(\nu - 1) . 10^6$	C. u. M. Cuthbertson $(\nu - 1)^* . 10^6$	Stuckert $(\nu - 1) . 10^6$
435,9	—	—	696,3
500,0	—	658,6	—
535,0	690,7	—	—
546,1	—	664,0	666,6
580,0	—	661,3	—
588,9	686,0	—	—
650,0	—	657,1	—
670,0	—	656,4	—
670,7	681,5	—	660,6

G. W. Walker hat den Brechungsexponenten für $\lambda = 589,3$ bestimmt und den Wert $\nu = 1,000\,676$ gefunden. Reduziert man die Kettelerschen Werte nach der Formel (6), so erhält man besser mit Cuthbertson übereinstimmende Zahlen:

$\lambda = 535,0$ . . . . . $(\nu - 1)^* . 10^6 = 665,5$
$\lambda = 588,9$ . . . . . $(\nu - 1)^* . 10^6 = 661,0$
$\lambda = 670,7$ . . . . . $(\nu - 1)^* . 10^6 = 656,7$

Nach der Berechnung von C. und M. Cuthbertson folgt aus diesen Zahlen für n_0^2 ein Wert, der zwischen

$$9335 . 10^{27} \quad \text{und} \quad 8388 . 10^{27}$$

schwankt. Auf Grund ihrer eigenen Messungen schlagen Cuthbertsons die Dispersionsformel (1) mit den Konstanten

$$C = 5,728 . 10^{27}$$
$$n_0^2 = 8929 . 10^{27}$$

vor.

Fünfte Gruppe.

Verhältnismäßig zahlreich sind die Beobachtungen, die sich auf die optischen Konstanten der gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel beziehen. Die Kenntnis des optischen Verhaltens solcher Verbindungen, wie Methan, Äthylen, Acetylen und Äthan ist insofern von theoretischem Interesse, als sie uns in bezug auf die Frage nach der Abhängigkeit der Refraktion von der Art der Bindung des Atoms im Molekül Aufklärung zu geben verspricht. Wenngleich die optischen Eigenschaften der Kohle im Dampfzustand un-

Digitized by Google

bekannt sind, dürften die mit gasförmigen Kohlenstoffverbindungen gemachten Erfahrungen zur theoretischen Deutung der sogenannten „Valenzlehre“ von Nutzen sein.

31. Methan (CH_4).

Die Refraktion des weißen Lichtes hat Dulong[1]) bestimmt und gibt $\nu = 1{,}000\,443$ an. Mascart[2]) hat auch für Na-Licht $\nu = 1{,}000\,444$ gefunden. Die Dispersion im sichtbaren Spektrum ist von Loria[3]), Kessler[4]) und Koch[5]) untersucht worden. Zwei Brechungsexponenten im Ultrarot hat J. Koch gemessen (Tabelle 22).

Tabelle 22. CH_4. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in μμ	Loria	Kessler	Koch
435,9	—	450,5	447,5
529,0	447,8	—	—
546,1	—	443,5	440,7
571,8	445,4	—	—
577,0	—	} 441,9	—
579,0	—		—
589,5	—	—	439,1
593,5	443,5	—	—
637,5	441,1	—	—
643,5	—	438,7	—
658,5	447,8	—	—
670,9	—	—	436,7
6709,4	—	—	419,2
8678,4	—	—	450,0

Die vom Verfasser bestimmten Punkte der Dispersionskurve liegen oberhalb des von Mascart angegebenen Wertes; die Kesslerschen Zahlen sind etwas kleiner; der geradlinige Verlauf der Dispersion ist jedoch in beiden Fällen gleich. Nach Koch sind die absoluten Werte der Brechungsexponenten noch niedriger und die Dispersionskurve ist schwach konkav. Im Ultrarot tritt eine deutliche, wenn auch nicht starke Anomalie auf; in dem

---

[1]) Doulong, Ann. de Chim. et de Phys. **31**, 154 (1826).

[2]) E. Mascart, C. R. 1878, p. 321 u. 1182.

[3]) S. Loria, Krakauer Anz., Dez. 1908, S. 1059; Febr. 1909, S. 195; Ann. d. Phys. **29**, 605 (1909).

[4]) Kessler, Diss. Halle 1909.

[5]) J. Koch, l. c.

Digitized by Google

Spektralbereich zwischen 6557,0 und 8678,4 $\mu\mu$ liegt nämlich die stärkste der drei Absorptionsbanden, die den Messungen von Ångström und Coblentz gemäß etwa bei 2,3, 3,3 und 7,7 μ zu finden sind, und deren gemeinsame Wirkung sich in einer Erhöhung des Brechungsexponenten offenbart.

32. Acetylen (C_2H_2).

Mascart hat das Brechungsvermögen für gelbes (Na-)Licht gemessen:

$$\nu_D = 1{,}000\,610.$$

Loria und Stuckert haben die Dispersion im sichtbaren Spektrum zu bestimmen versucht, geben jedoch ganz verschiedene und miteinander nicht vereinbare Zahlen an (Tabelle 23).

Tabelle 23. C_2H_2. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Loria	Stuckert
435,9	—	619,0
546,1	569,8	605,1
589,6	565,1	—
637,5	562,7	—
670,8	560,4	597,7

33. Äthylen (C_2H_4).

Dieselbe Unsicherheit herrscht in bezug auf die Refraktion und Dispersion des C_2H_4:

Mascart gibt . . . . $\nu_D = 1{,}000\,723$
Doulong (weißes Licht) . . . . $\nu = 1{,}000\,678$

an. Loria, Stuckert und Kessler haben auf Grund ihrer Messungen Zahlen veröffentlicht, die sowohl in bezug auf die absoluten Werte der Brechungsexponenten, wie auch in bezug auf den Gang der Dispersion stark voneinander abweichen (Tabelle 24).

Tabelle 24. C_2H_4. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Loria	Stuckert	Kessler	λ in $\mu\mu$	Loria	Stuckert	Kessler
435,9	—	742,8	739,4	589,6	657,1	—	—
523,0	662,0	—	—	618,5	653,1	—	—
546,1	661,4	731,5	720,3	643,5	—	—	713,1
577,0	—	—	716,9 (577,0–579,0)	667,7	651,6	—	—
579,0	658,8	—		670,8	—	716,8	—

Digitized by Google

34. Äthan (C_2H_6)

ist nur zweimal, von Loria und Stuckert, untersucht worden und die von beiden Beobachtern gefundenen Werte stimmen miteinander nicht überein (Tabelle 25).

Tabelle 25. C_2H_6. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Loria	Stuckert
435,9	—	782,4
523,0	756,8	—
546,1	756,6	769,0
579,0	754,2	—
589,6	752,8	—
618,5	750,9	—
667,7	747,8	—
670,8	—	762,9

Die Zusammenstellung des bestehenden, auf gasförmige Kohlenwasserstoffe sich beziehenden Zahlenmaterials läßt die Notwendigkeit einer Revision aller mit Äthylen, Acetylen und Äthan vorgenommenen Messungen deutlich erkennen.

Es ist kaum anzunehmen, daß die großen Differenzen durch systematische Fehler der Meßmethode verursacht wären; eine mit derselben Versuchsanordnung ausgeführte Bestimmung der Dispersion in Luft[1]) kann am besten die Brauchbarkeit der Methode beweisen. Viel wahrscheinlicher liegt hier eine Verschiedenheit der untersuchten Materialien vor. Auf möglichst sorgfältige Reinigung des untersuchten Gases wäre daher bei der Wiederholung dieser Messungen das Hauptgewicht zu legen.

35. Kohlensäure (CO_2).

Die Refraktion ohne Spektralzerlegung ist mehrmals bestimmt worden:

Nach Biot-Arago ist. . . . . $\nu = 1{,}000\,449\,7$
„ Dulong. . . . . $\nu = 1{,}000\,449\,5$
„ Jamin[2]) . . . . $\nu = 1{,}000\,450\,0$
„ Ramsay-Travers[3]). . . . . . . $\nu = 1{,}000\,448\,8$

---

[1]) Der Verfasser hatte seine Versuchsanordnung in dieser Weise erprobt, und die von ihm gefundenen Brechungsexponenten der Luft stimmen sehr gut mit allen anderen Beobachtungen überein (vgl. Tafel 1).

[2]) Jamin, Ann. de Chim. et de Phys. 59, 282 (1860).

[3]) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. 62, 225 (1898).

Digitized by Google

Walker gibt für Na-Licht den Wert $\nu = 1{,}000451$ an. Auf Grund der Untersuchungen von Ketteler, Mascart, Perreau, Rentschler, Koch, Stuckert und Gruschke[1]) kann ein ziemlich genaues Bild der Dispersion des Brechungsexponenten innerhalb des großen Wellenlängenbezirkes, welcher sich von 344 bis zu 8678 $\mu\mu$ erstreckt, gezeichnet werden (vgl. Tabelle 26).

Tabelle 26. CO_2. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in $\mu\mu$	Ketteler	Mascart	Perreau	Rentschler	Koch	Stuckert	Gruschke
334,2	—	—	—	466,8	—	—	—
365,1	—	—	—	458,2	—	—	—
404,7	—	—	—	453,9	—	—	—
435,9	—	—	—	451,3	456,3	458,9	—
447,2	—	—	—	—	—	—	456,8
467,7	—	—	455,0	—	—	—	—
471,3	—	—	—	—	—	—	455,0
480,0	—	458,7	454,4	—	—	—	—
492,2	—	—	—	—	—	—	453,8
501,6	—	—	—	—	—	—	453,2
508,5	—	456,2	453,0	—	—	—	—
535,2	450,7	—	—	—	—	—	—
538,0	—	455,6	451,8	—	—	—	—
546,1	—	—	—	447,0	450,6	451,1	—
577,1	—	—	—	448,7	—	—	—
587,6	—	—	—	—	—	—	449,9
589,6	449,2	454,4	450,2	—	449,2	—	—
643,8	—	453,2	448,7	—	—	—	—
667,8	—	—	—	—	—	—	447,5
670,8	447,7	—	—	—	447,1	446,6	—
6709,4	—	—	—	—	480,4	—	—
8678,4	—	—	—	—	457,9	—	—

Die beste, regulär verlaufende Kurve ist durch die von Perreau angegebenen Punkte bestimmt. Die Kettelerschen Werte lassen einen ganz ähnlichen Dispersionsverlauf erkennen. Schwieriger ist es, durch die Mascartschen Punkte eine regelmäßige Kurve zu ziehen. Die von Rentschler ermittelten Zahlen sind durchweg kleiner und stimmen ebensowenig in bezug auf den absoluten Wert, wie auch in bezug auf den Gang mit denen anderer Beobachter überein. Die Messungen von Koch und Stuckert haben

[1]) G. Gruschke, Diss. Breslau 1910.

Digitized by Google

eine Dispersionskurve ergeben, die der von Perreau gezeichneten nahezu parallel verläuft. In bester Übereinstimmung mit Perreau sind die von Gruschke mitgeteilten Daten. In einer der neuesten Arbeiten, die sich mit der Dispersion im CO_2 befassen, haben Siertsema und de Haas[1]) die Größe

$$C = \frac{\nu - 1}{\nu' - 1}$$

gemessen. Der Wert C, den man für $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$ gleich 1 setzt, kann als sehr feines Maß der Dispersion mit Vorteil gebraucht werden. Die Bestimmungen von Siertsema und de Haas erstrecken sich auf den Spektralbereich von 405 bis 644 $\mu\mu$ und sind bei verschiedenen Drucken (zwischen 1 und etwa 100 Atm.) ausgeführt worden. Die Resultate stimmen ausgezeichnet mit den Angaben von Koch, Perreau und Gruschke überein, sind aber mit denen von Stuckert weniger gut vereinbar. Es mag auch hervorgehoben werden, daß die als Maß der Dispersion dienende Größe C vom Druck unabhängig gefunden wurde.

Im Ultrarot hat Koch bei CO_2 eine deutliche Anomalie feststellen können.

36. Kohlenoxyd (CO).

Mascart, Perreau, Koch, Rentschler und Gruschke geben folgende, in der Tabelle 27 gesammelte Brechungsexponenten an.

Die Messungen von Koch, Gruschke und Mascart stimmen miteinander gut überein und ergeben eine glatt verlaufende Dispersionskurve. Die von Perreau herrührenden Werte sind zwar etwas niedriger, weisen jedoch einen ähnlichen Gang auf. Das Ergebnis der Messungen von Rentschler weicht sehr stark von dem aller anderen Beobachter ab. Sowohl die absoluten Werte der Brechungsexponenten, wie auch der allgemeine Charakter der Dispersion machen den Eindruck, als ob Rentschler ein ziemlich stark mit Luft verunreinigtes Gas verwendet hätte. Vielleicht kommen auch zum Teil die oben erwähnten Mängel des von ihm benutzten Meßverfahrens in dieser Verschiedenheit der Ergebnisse zum Vorschein.

[1]) L. H. Siertsema und M. de Haas, Phys. Zeitschr. 14, 574 (1913).

Digitized by Google

Tabelle 27. CO. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in μμ	Mascart	Perreau	Koch	Rentschler	Gruschke
334,2	—	—	—	344,2	—
365,1	—	—	—	339,6	—
404,7	—	—	—	336,6	—
435,9	—	—	341,6	334,6	—
447,2	—	—	—	—	340,8
467,9	—	338,7	—	—	—
471,3	—	—	—	—	339,4
480,1	338,9	338,2	—	—	—
492,2	—	—	—	—	338,3
501,6	—	—	—	—	337,9
508,7	337,4	336,8	—	—	—
538,0	336,3	335,7	—	—	—
546,2	—	—	336,1	329,9	—
577,1	—	—	—	330,3	—
587,6	—	—	—	—	334,9
589,6	335,0	334,2	334,9	—	—
644,0	333,9	332,8	—	—	—
667,8	—	—	—	—	333,4
671,0	—	—	333,1	—	—
6709,4	—	—	332,5	—	—
8678,4	—	—	332,5	—	—

37. Cyan (C_2N_2).

Die Refraktion und Dispersion des Lichtes im Cyangas ist von Ketteler, Mascart, Chappuis und Rivière und endlich von Stuckert gemessen worden. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle (Tabelle 28) zusammengestellt:

Tabelle 28. C_2N_2. $(\nu - 1) . 10^6$.

λ in μμ	Ketteler	Mascart	Chappuis-Rivière	Stuckert
435,9	—	—	—	870,8
535,0	789,0	—	—	—
546,1	—	—	—	859,5
589,3	784,0	822,0	845,0	—
670,8	780,0	—	—	843,1

Außerdem sind für weißes Licht die Werte von

Arago . . . . $\nu = 1{,}000\,848$
Dulong . . . . $\nu = 1{,}000\,834$

Digitized by Google

bekannt. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen miteinander nicht überein und müßten nachgeprüft werden.

38. Schwefelkohlenstoff (CS_2).

Lorenz gibt zwei Zahlen an:

$\lambda = 589{,}3\,\mu\mu$ . . . . $\nu = 1{,}001\,48$
$\lambda = 670{,}8\,\mu\mu$ . . . . $\nu = 1{,}001\,46$

Mascart hat nur einen Brechungsexponenten gemessen:

$\lambda = 589{,}3\,\mu\mu$ . . . . $\nu = 1{,}001\,49$

Damit wollen wir die Übersicht über das die Dispersion des Lichtes in Gasen betreffende Zahlenmaterial abschließen. Wir haben absichtlich nur die einfachsten Verbindungen und Elemente gewählt. Alle komplizierteren Gase und Dämpfe, welche zum Teil von Mascart und hauptsächlich von Prytz untersucht worden waren, ließen wir außer Betracht. Die optischen Eigenschaften solcher Substanzen, deren Teilchen eine kompliziertere Struktur besitzen, bieten nämlich bei dem heutigen Stand des uns interessierenden Problems noch kaum ein theoretisches Interesse.

Sechster Abschnitt.

Refraktion, Dispersion und chemische Zusammensetzung des Gases.

Wir haben im vorangehenden Abschnitt gezeigt, daß es in der Mehrzahl der in Betracht kommenden Fälle möglich ist, die Dispersion des Lichtes in Gasen innerhalb weit von Absorptionsgebieten liegender Teile des Spektrums durch die Formel (1) mit genügender Annäherung wiederzugeben. Man ist daher in der Lage, das optische Verhalten eines Gases durch zwei konstante Größen: N und n_0 gewissermaßen zu charakterisieren. Durch die Größe N ist die Anzahl der schwingungsfähigen elektrischen Kerne der „Dispersionselektronen" pro Volumeneinheit gegeben; die Art ihrer Bindung im Schoße des Atoms soll durch die Eigenfrequenz der freien ungedämpften Schwingung (n_0) bestimmt sein.

Digitized by Google

In bezug auf Ladung und Masse denken wir uns diese schwingungsfähigen Teile der Atome den Kathodenstrahlenteilchen bzw. den β-Teilchen gleich. Inwiefern durch das Mitschwingen dieser Dispersionselektronen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtwellen im gasförmigen Medium modifiziert wird, haben wir im ersten Abschnitt theoretisch erörtert.

Wollen wir nun dazu übergehen, die optischen Erfahrungen für das uns interessierende Problem der Atomstruktur zu verwerten, so müssen wir den „Dispersionselektronen“ auch in anderen, und zwar hauptsächlich in chemischen Erscheinungen eine entsprechende Rolle zuweisen. Damit stoßen wir auf die naheliegende Frage, ob vielleicht auch bei der Bindung der Atome in Moleküle die Dispersionselektronen in Anspruch genommen werden können? Mit dieser Frage kommen wir auf ein geradezu klassisches Problem der physikalischen Chemie zu sprechen. Seit dem Jahre 1860 beschäftigt man sich fast ununterbrochen mit der Beziehung zwischen der Refraktion und den chemischen Eigenschaften durchsichtiger Substanzen. „Molekularrefraktion“ einer chemischen Verbindung und „Atomrefraktion“ ihrer Bestandteile werden heutzutage zu wichtigen Begriffen praktischer Chemie gezählt, und über die Beziehung dieser beiden Größen zueinander ist sehr viel gearbeitet und geschrieben worden. Durch die Arbeiten von Gladstone und Dale, Landolt, Brühl und vieler anderen wurde geradezu eine besondere Disziplin, die „Spektrochemie“ geschaffen; es ist in ihr mit fleißiger Mühe ein reicher Schatz von Beobachtungen, ein großer Vorrat von Zahlen und praktisch wichtigen, brauchbaren Regeln aufgespeichert worden, zu theoretisch wichtigen Erkenntnissen ist man jedoch auf diesem Wege nicht gelangt. Eine Revision dieses reichen Beobachtungsmaterials vom Standpunkt der Elektronentheorie aus wäre vielleicht sehr erwünscht; sollten jedoch hierbei theoretisch brauchbare Ergebnisse gezeitigt werden, so müßte man sich nur auf diejenigen Substanzen beschränken, welche als Gase oder Dämpfe in optischer Hinsicht untersucht worden waren. Hat man es nämlich mit einem gasförmigen Körper zu tun, so wird die Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Lichtwelle auf die Wirkung freier Teilchen, freier oder im Molekül gebundener Atome zurückgeführt. Die Teilchen derselben Substanz im flüssigen oder gar festen Aggregatzustand unterliegen der Einwirkung von Kräften,

Digitized by Google

die zu mächtig sind, als daß man berechtigt wäre, ihren Einfluß auf die Lichtgeschwindigkeit von vornherein auszuschalten. Sofern es sich daher um feste oder flüssige Körper handelt, kann z. B. die bekannte Regel: „Molekularrefraktion einer chemischen Verbindung ist gleich der Summe der Produkte der Atomrefraktionen ihrer Bestandteile durch die Anzahl der Atome" höchstens nur als eine wohlbewährte empirische Regel betrachtet werden. Falls jedoch die von Gladstone und Dale ausgesprochene Regel in Gasen beim Normalzustand durch die Erfahrung bestätigt werden sollte, so würde dieses Resultat von wichtiger theoretischer Bedeutung sein. Denn dann hätte man es mit einer Regel zu tun, aus welcher gefolgert werden könnte, daß die Refraktion einer chemischen Verbindung aus den Refraktionen ihrer Bestandteile gewissermaßen zusammengesetzt sei. Jedes Element hätte dann Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, und zwar jedes sollte unabhängig von allen anderen wirken.

Die erzwungene Schwingung des Elektrons in einem Atom müßte als unabhängig von den Elektronenschwingungen, welche sich gleichzeitig in den Nachbaratomen derselben Molekel abspielen, gedacht werden. Mit anderen Worten hieße es also: Der Mechanismus der quasielastischen Kräfte, durch welche das Elektron in die Ruhelage zurückgetrieben wird, soll nur durch die Natur des Atoms gegeben sein und soll durch den Prozeß der Bindung einzelner Atome in eine Molekel nicht geändert werden können. Was sagt — fragen wir — in dieser Hinsicht die Erfahrung aus?

Die Refraktion der Elemente. Wir wenden uns zuerst der Refraktion der Elemente zu und wollen versuchen, ob sich etwa eine einfache Beziehung zwischen der Refraktion und den Atomgewichten herstellen läßt. Dieses Problem ist von C. Cuthbertson[1]) eingehend diskutiert worden. Cuthbertson hat nämlich alle bis jetzt untersuchten Elemente in Gruppen nach dem periodischen System angeordnet und ihre für Gas- oder Dampfzustand geltenden Refraktionen miteinander verglichen. In nachstehender Tabelle sind in der ersten Vertikalreihe die erwähnten Elemente mit Ausnahme von Hg, Zn und Cd gruppenweise (0, V, VI, VII) zusammengestellt. Daneben stehen in der zweiten Vertikalreihe die entsprechenden experimentell gefundenen Werte

[1]) Vgl. auch „Science Progress", Nr. 10, Oktober 1908.

Digitized by Google

$(\nu_D - 1) . 10^6$. Wählt man die mit einem Stern gekennzeichneten Werte als Grundzahlen und bildet in jeder Gruppe die Verhältnisse aller anderen Zahlen zu der entsprechenden Grundzahl, so werden diese Verhältnisse durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können (dritte Vertikalreihe). Aus der vierten Reihe ist zu ersehen, mit welcher Annäherung diese „Regel ganzzahliger Verhältnisse“ mit der Erfahrung übereinstimmt.

Gruppe	Element	$(\nu_D - 1) . 10^6$	Verhältnis	Abweichung von der Regel in Proz.	Beobachter
0	He* (4)	34,9	1	—	Burton
	Ne (20)	68,7	2	— 1,9	Ramsay u. Travers
	Ar (39,9)	283,7	8	+ 1,3	Burton
	Kr (81,8)	427,3	12	+ 1,6	C. u. M. Cuthbertson
	Xe (128)	702,0	20	+ 0,3	C. u. M. Cuthbertson
VII	F (19)	195,0	2	+ 1,5	Cuthbertson-Metcalfe
	Cl* (35,45)	768,0	8	—	Mascart
	Br (79,96)	1125,0	12	— 2,3	Mascart
	J (126,85)	1920 (*v*)...2050 (*r*)	20	0; + 6,4	Hurion
VI	O* (16,00)	270,2	2	—	Mascart
	S (32,06)	1101,0	8	+ 2,2	Cuthbertson-Metcalfe
	Se (79,2)	1565,0	12	— 4,0	Cuthbertson-Metcalfe
	Te (127,6)	2495,0	20	— 8,0	Cuthbertson-Metcalfe
V	N* (14,04)	297,1	2	—	Scheel
	P (31,0)	1212,0	8	— 2,0	Cuthbertson-Metcalfe
	As (75,0)	1552,0	12	— 17,0	Cuthbertson-Metcalfe

Innerhalb jeder Gruppe erscheint die Refraktion desto größer, je höher das Atomgewicht des Elementes ist; von Gruppe zu Gruppe dagegen wächst das Brechungsvermögen im Sinne steigender Valenz.

Die interessante Bemerkung von Cuthbertson läßt offenbar die allgemeinsten Umrisse einer beachtenswerten Regelmäßigkeit erkennen. Leider ist das Beobachtungsmaterial noch viel zu ungenügend, um eine weitgehende theoretische Deutung des Zusammenhanges zu gestatten. Die „Regel“ scheint jedenfalls gegen die Annahme einer einfachen funktionellen Abhängigkeit der Refraktion von dem Atomgewicht zu sprechen. Wir sind nicht in der Lage, ihr eine tiefere physikalische Begründung zu geben,

Digitized by Google

und wollen ihr auch vorderhand keine wichtigere theoretische Bedeutung beilegen.

Die Refraktion der chemischen Verbindungen. Mehr Interesse für die Theorie würde — wie erwähnt — eine Beziehung zwischen der Refraktion einer chemischen Verbindung und dem Brechungsvermögen ihrer elementaren Bestandteile bieten. Wir wollen die Resultate der Messungen in dieser Weise zusammenstellen, daß wir neben den Werten $(\nu - 1) . 10^6$ für mehrere Elemente die entsprechenden experimentell gefundenen Werte der Refraktion einiger einfacher gasförmiger Verbindungen dieser Elemente aufschreiben und mit den mit Hilfe der sogenannten Verbindungsregel berechneten vergleichen. Aus den Tabellen geht ohne weiteres hervor, daß in keinem einzigen Fall der beobachtete Wert der Refraktion einer Verbindung der Summe der entsprechenden Refraktionen ihrer Bestandteile gleichgesetzt werden darf.

Elemente.

Element	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1) . 10^6$	Beobachter
H_2	546,1	139	Cuthbertson
O_2	546,1	271	Cuthbertson
N_2	546,1	298	Scheel
Cl_2	546,1	784	Cuthbertson
Br_2	546,1	1185	Cuthbertson
J_2	rotes Licht	2050	Hurion
	violettes Licht	1920	Hurion
S_2	589,3	1101	Cuthbertson

Verbindungen.

Verbindung	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1) . 10^6$ (beob.)	Refraktion (ber.)	Differenz in Prozenten
H_2O	546,1	253	139 + 135 = 274	— 8,3
NH_3	546,1	379	149 + 209 = 358	+ 5,5
HCl	546,1	448	69 + 392 = 461	— 2,9
HBr	546,1	615	69 + 592 = 661	— 7,4
HJ	rotes Licht	Mittel 926	69 + 960 = 1029	— 11,5
	violettes Licht		69 + 1025 = 1094	— 18,1
H_2S	546,1	644	139 + 550 = 689	— 7,0
SO_2	546,1	664	550 + 270 = 820	— 24,2
N_2O	546,1	510	297 + 135 = 432	+ 15,2
NO	546,1	295	148 + 135 = 283	+ 4,0

Digitized by Google

Die Differenz läßt sich kaum durch Beobachtungsfehler erklären. Die Abweichungen vom „theoretischen Wert" schwanken zwischen 4 und 24 Proz., während der Brechungsexponent der entsprechenden Gase gewöhnlich bis auf 1 Prom. und im schlimmsten Falle bis auf 1 Proz. genau bestimmt werden kann.

In allerneuester Zeit haben C. und M. Cuthbertson[1]) NO_2 und N_2O_4 absichtlich sorgfältig untersucht und in bezug auf Refraktion und Dispersion miteinander und mit N_2 und O_2 verglichen. Es ergab sich für $\lambda = 643{,}8\,\mu\mu$ für NO_2:

$$(\nu - 1) \,.\, 10^6 = 509,$$

für N_2O_4:

$$(\nu - 1) \,.\, 10^6 = 1123.$$

Berechnet man aber für 1 Mol. NO_2 die Refraktion nach der Verbindungsregel:

N_2 . . . . $(\nu - 1) = 0{,}000\,299$
N . . . . $(\nu - 1) = 0{,}000\,149\,5$
O_2 . . . . $(\nu - 1) = 0{,}000\,271$
NO_2 . . . . $(\nu - 1) = 0{,}000\,420\,5$

so ergibt sich eine um 21 Proz. niedrigere Zahl, als es der Erfahrung entspricht.

Dieses negative Resultat wird auch durch folgende Zusammenstellung indirekt bestätigt. Rechnen wir aus den bekannten Werten $(\nu_D - 1) \,.\, 10^6$ für gasförmige Kohlenstoffverbindungen die nach der Verbindungsregel für Kohlenstoff entfallende Refraktion aus, so bekommen wir — wie aus der nachfolgenden Tabelle ohne weiteres zu ersehen ist — ganz verschiedene, zwischen 165 und 379 schwankende Zahlen.

Kohlenstoffverbindungen.

Verbindung	λ in $\mu\mu$	$(\nu - 1) \,.\, 10^6$	x	Beobachter
CH_4	589,3	$443 = 278 + x$	165	Loria
C_2H_2	589,3	$610 = 139 + x$	235	Mascart
C_2H_4	589,3	$723 = 278 + x$	222	Mascart
C_2H_6	589,3	$753 = 417 + x$	167	Loria
CO_2	589,3	$449 = 271 + x$	178	Koch
CO	589,3	$334 = 135 + x$	199	Perreau
CS_2	589,3	$1480 = 1101 + x$	379	Lorenz
C_2N_2	589,3	$784 = 297 + x$	243	Ketteler

[1]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] 89, 361 (1913).

Digitized by Google

Die Refraktion einer Gasmischung. Das Brechungsvermögen der Luft. Die theoretische Bedeutung des vorhin dargelegten negativen Ergebnisses tritt deutlicher hervor, wenn wir von gasförmigen chemischen Verbindungen zu einer Gasmischung übergehen und anstatt der „Verbindungsregel“ die „Mischungsregel“ in derselben Weise prüfen. Ein klassisches Beispiel bietet in dieser Hinsicht die sehr gut bekannte und oft unter Anwendung verschiedenster Meßmethoden bestimmte Refraktion und Dispersion der Luft. Die Resultate der entsprechenden Messungen sind hinlänglich bekannt und ihre tabellarische Zusammenstellung findet außerdem der Leser in den neuesten physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (1912, S. 1017). Deshalb wollen wir hier auf die Reproduktion dieser Tabellen verzichten und stellen den Verlauf der Dispersion nur graphisch dar (siehe die Tafel am Schluß). Die Zeichnung umfaßt das Spektralgebiet von etwa 230 bis 710 $\mu\mu$ und enthält die Ergebnisse neuester Messungen von Kayser-Runge (*K-R*), Scheel (*Sch*), Rentschler (*R*), Koch (*K*), Ahrberg (*A*), C. und M. Cuthbertson (*C*) und Loria (*L*).

Sieht man von der äußerst geringen Beimischung des NH_3 völlig ab, so sind in 100 cm³ atmosphärischer Luft, die von CO_2 und H_2O befreit worden ist, etwa 20,84 Tle. Sauerstoff, 78,22 Tle. Stickstoff und 0,94 Tle. Argon enthalten. Die Refraktion aller dieser Bestandteile ist schon sorgfältig untersucht worden (C. und M. Cuthbertson, Burton).

Für $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$ hat man folgende Brechungsexponenten gefunden:

Gas	$(\nu - 1) . 10^6$	Beobachter
O	271,7	C. u. M. Cuthbertson
N	299,8	C. u. M. Cuthbertson
Ar	284,6	Burton

Daraus ergibt sich für die als „Luft“ bezeichnete Mischung nach der Mischungsregel der Wert

$$(\nu - 1) . 10^6 = 293{,}8.$$

Die sorgfältigste Bestimmung von Cuthbertson ergab für atmosphärische Luft das Brechungsvermögen ($\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$)

$$(\nu - 1) . 10^6 = 293{,}6.$$

Digitized by Google

Wir haben vorhin gezeigt, daß es kaum möglich ist, mit Hilfe der Verbindungsregel aus der Refraktion der Elemente den richtigen Wert für das Brechungsvermögen einer gasförmigen chemischen Verbindung zu berechnen; andererseits sehen wir jetzt, daß dieselbe Regel als Mischungsregel, auf eine Mischung von Gasen angewandt, zu gut mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultaten führt [1]).

Sollte diese Tatsache durch neue Messungen bestätigt werden, so könnte man weiterhin schließen: Die Bewegungsart der Elektronen, die durch unbekannte quasielastische Kräfte an eine Ruhelage im Inneren der Atome eines Gases gebunden sind und unter dem Einfluß der auffallenden Lichtwelle in Schwingungen geraten, ist keineswegs unabhängig von der Stellung, welche das entsprechende Atom in einer Molekel einnimmt. Die „Dispersionselektronen" werden wahrscheinlich auch in dem Mechanismus der Bildung von Molekeln aus einzelnen Atomen eine wichtige Rolle zu spielen haben.

Dispersion und Valenz. Somit erscheint auch die von Drude zum erstenmal aufgeworfene Frage nach der Beziehung zwischen Dispersion und Valenz als ein theoretisch wichtiges und berechtigtes Problem.

Wir haben uns überzeugt (Abschnitt 5), daß zur Darstellung der Dispersion der sichtbaren, d. h. weit von ultravioletten bzw. ultraroten Resonanzstellen entfernten Strahlung die Formel

$$\nu - 1 = \frac{C}{n_0^2 - n^2}$$

in den meisten Fällen genügt. Bei der Ableitung dieser Formel benutzten wir aber die Voraussetzung, daß alle Gasteilchen aus einem positiv geladenen Kern und aus negativen Elektronen einer einzigen Kategorie (n_0) bestehen, und daß beim Dispersionsvorgang in jedem Teilchen nur ein einziges Elektron dieser Kategorie in Aktion treten soll. Wird also die Anzahl der Teilchen pro Kubikzentimeter im Normalzustande (0°, 760 mm Hg) gleich N gesetzt, so ist mit N auch die Zahl „Dispersionselektronen" pro

[1]) Bezüglich der technischen Verwendung zu gasanalytischen Zwecken (F. Haber) vgl. die Dissertation von L. Stuckert a. a. O.

Digitized by Google

Volumeneinheit gegeben. Wenn unser Bild mit den soeben erwähnten Tatsachen übereinstimmen soll, dann muß diese Voraussetzung entsprechend verallgemeinert werden. Sind wir, wie oben dargetan, befugt, den „Dispersionselektronen" eine wichtige Rolle bei der Bildung von Atomkomplexen zuzuschreiben, so muß ihre Zahl in den Teilchen verschiedener Gase und auch von der Natur des Gases abhängig sein. Es möge die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit mit q, die Anzahl der „Dispersionselektronen" in jedem Teilchen mit v bezeichnet werden. Dann genügt es,

$$N = vq \qquad (1)$$

zu setzen, um die erwähnte Verallgemeinerung zu erreichen, ohne die Rechnungen in formeller Hinsicht ändern zu müssen.

Drude[1]) kam auf den Gedanken, die Zahl v aus der Valenz (w) der Elemente, aus welchen das Gasteilchen zusammengesetzt ist, zu schätzen. Er setzte

$$v = \Sigma w \qquad (2)$$

an und bekam für Gase, deren Dispersion sich durch die Formel

$$\nu^2 - 1 = \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \qquad (3)$$

ausdrücken läßt, die Beziehung

$$v\frac{e}{m} = 7{,}3\frac{D}{\lambda_0^2} \qquad (4)$$

Der Ausdruck (3) ist der Formel

$$\nu - 1 = \frac{C}{n_0^2 - n^2} \qquad (5)$$

äquivalent, weil

$$D = 2\frac{C}{c_0^2}\lambda_0^2 \qquad (6)$$

ist. Dividiert man (6) durch (4), so folgt:

$$\frac{C}{v} = const. \qquad (7)$$

Das Verhältnis (7) soll demnach von der Natur des Gases unabhängig, für alle Gase gleich sein. Im Fall des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Stickstoffs ist auch tatsächlich die Gleichung (7) angenähert erfüllt:

---

[1]) P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, 677 u. ff. (1904).

Digitized by Google

Gas	$C.10^{-27}$	$\frac{v}{2}$	$\frac{2C}{v}$
H_2.	1,692	1	1,692
O_2.	3,397	2	1,698
N_2.	5,034	3	1,678

Abweichungen treten jedoch hervor, sobald man dieselbe Regel auch auf andere Substanzen, etwa Phosphor- und Schwefeldampf, anzuwenden sucht:

Gas	$C.10^{-27}$	$\frac{v}{2}$	$\frac{2C}{v}$
P	7,61	$4^1/_2$ (?)	1,691
S	4,808	3 (?)	1,603

Ähnliche Berechnungen führte auch Natanson mit Hilfe der Konstante $\Delta = 3\pi c_0^2 \frac{m}{e^2 N}$ aus. Diese Konstante läßt sich aus zwei Brechungsexponenten ν_1 und ν_2, die genügend weit voneinander entfernten Wellenlängen λ_1 und λ_2 entsprechen, in folgender Weise ermitteln:

$$\Delta = \frac{3(\nu_1 - \nu_2)\lambda_1^2\lambda_2^2}{2(\nu_1 - 1)(\nu_2 - 1)(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)}.$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß Δ mit C durch die einfache Beziehung

$$C\Delta = \frac{27}{2} 10^{20}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-2}$$

verknüpft ist.

Das Produkt

$$v\Delta = \frac{3\pi c_0^2}{\frac{e^2}{m}\cdot q} = const$$

soll wiederum von der Natur des Gases unabhängig und für alle auf den Normalzustand reduzierten Gase gleich sein. Die von Natanson für eine Reihe von Gasen berechneten Produkte $v\Delta$ sind in nachstehender Tabelle (S. 82) zusammengestellt.

Sieht man von zwei stark abweichenden Werten für CO_2 (Gruschke und Stuckert) ab, so wird man für den Mittelwert von $v\Delta$ die Zahl

$$16{,}3 . 10^{-7}\,\mathrm{cm}^2$$

annehmen dürfen.

Die Mittelwerte, welche man für einzelne Gase findet, schwanken um diesen Wert herum, ohne mehr als um etwa 10 Proz. von ihm abzuweichen.

Digitized by Google

	Δ	$v\Delta$	Beobachter
H_2 ($v = 2$)	7,39	14,78	Ketteler
	8,35	16,70	Lorenz
	8,34	16,68	Perreau
	7,88	15,76	J. Koch (1905)
	7,60	15,20	Scheel
	8,45	16,90	J. Koch (1909)
	7,98	15,96	C. u. M. Cuthbertson
O_2 ($v = 4$)	3,76	15,04	Lorenz
	3,73	14,92	Mascart
	3,95	15,80	J. Koch (1905)
	3,70	14,80	Rentschler
	4,11	16,44	Ahrberg
	3,974	15,90	C. u. M. Cuthbertson
	3,87	15,48	J. Koch (1909)
N_2 ($v = 6$)	2,67	16,02	C. u. M. Cuthbertson
	2,80	16,60	Rentschler
CO_2 ($v = 8$)	2,09	16,72	Mascart
	2,15	17,20	Perreau
	2,18	17,44	Rentschler
	2,22	17,76	J. Koch
	2,63	21,04(?)	Gruschke
	2,92	23,65(?)	Stuckert
SO_2 ($v = 8$)	2,10	16,80	Ketteler
	2,36	18,80	C. u. M. Cuthbertson
H_2S ($v = 6$)	2,80	16,80	C. u. M. Cuthbertson
CO ($v = 4$)	3,67	14,68	Perreau
	3,71	14,84	Mascart
	3,69	14,76	J. Koch (1909)
	3,64	14,57	Gruschke

Es mag jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß für einige Gase der Mittelwert $v\Delta$ ziemlich weit von dieser Größe entfernt zu sein scheint. Zu diesen Ausnahmen gehören vor allem die gasförmigen Kohlenwasserstoffe:

	Δ	$v\Delta$	Beobachter		Δ	$v\Delta$	Beobachter
CH_4 ($v = 8$)	4,48	35,84	Loria	C_2H_4 ($v = 12$)	3,10	37,2	Loria
	2,73	21,84	J. Koch		2,40	28,8	Stuckert
	3,27	26,16	Kessler		2,68	32,16	Kessler
C_2H_2 ($v = 10$)	2,84	28,4	Stuckert	C_2H_6 ($v = 14$)	2,03	28,42	Loria
	4,05	40,5	Loria		1,61	22,58	Stuckert

Digitized by Google

Allerdings sind, wie oben (Abschnitt 5) hervorgehoben wurde, die Ergebnisse der Messungen, welche sich gerade auf diese Gase beziehen, keineswegs eindeutig. Die Angaben einzelner Beobachter weichen so stark voneinander ab, daß man wohl ohne eine sorgfältige Nachprüfung kaum berechtigt sein dürfte, sie als Argument gegen die Richtigkeit dieser Regel zu gebrauchen. Bedenklicher ist die neuerdings von Loria und Patkowski am Ammoniak festgestellte Abweichung. Das Gas ist sorgfältig durch fraktionierte Destillation gereinigt worden; die Refraktion für $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$:

$$(\nu - 1)^* . 10^6 = 378{,}6$$

stimmt sehr gut mit der Angabe von Cuthbertson (378,6) überein; der Verlauf der Dispersionskurve ist durch fünf unabhängig voneinander mit derselben Genauigkeit bestimmte Punkte in dem Spektralbereich zwischen 435,8 und 656,3 $\mu\mu$ festgelegt worden. Die Berechnung ergab

$$\Delta = 4{,}65.$$

Setzt man, wie üblich, $v = 6$ an, so folgt

$$v\Delta = 27{,}9 . 10^{-7}\,\mathrm{cm}^2.$$

Eine nicht belanglose Schwierigkeit bietet auch das Verhalten inerter Edelgase. Nur Scheel und Schmidt geben an, keine Dispersion im Helium gefunden zu haben. Andere Beobachter stellen eine deutliche Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge bei allen Edelgasen fest; ihre Angaben weichen nur in bezug auf die Größe der Dispersion stark voneinander ab. Demgemäß lassen sich z. B. für He und Ar folgende Werte der Konstante Δ angeben:

	Δ	Beobachter
He	10,2	Cuthbertson u. Metcalfe
	9,4	Burton
	51,2	Herrmann
Ar	2,93	Burton
	4,06	Ahrberg

Von einer Anwendung der $v\Delta$-Regel auf inerte Gase kann selbstverständlich keine Rede sein. Stellt aber einerseits die Tatsache der Dispersion die Existenz von „Dispersionselektronen" im Heliumatom fest, so ist andererseits die Unfähigkeit des

Digitized by Google

Heliumatoms, in eine chemische Verbindung mit anderen Atomen zu treten, von bemerkenswertem Interesse.

Zum Schluß dieser Ausführungen muß jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die Größe $v\Delta$ ein äußerst feines Reagens auf die kleinsten Änderungen des Dispersionsverlaufes darstellt. Es mag nicht ausgeschlossen sein, daß die Genauigkeit, mit welcher wir heutzutage die Dispersion des Lichtes in Gasen zu messen verstehen, noch nicht ausreicht, um über die Berechtigung bzw. Unbrauchbarkeit der $v\Delta$-Regel zu entscheiden. Wie so viele andere, ist sie vorderhand als eine Arbeitshypothese zu betrachten und will auch keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben.

Siebenter Abschnitt.

Anomale Dispersion in Gasen und Dämpfen.

Wir haben unsere bisherigen Ausführungen ausschließlich auf die sogenannte normale Dispersion beschränkt und nur gelegentlich angedeutet, daß in manchen Gasen auch der anomale Verlauf der Brechungsexponenten festgestellt worden ist. Allerdings ist es noch nicht gelungen, diesen Teil der Dispersionskurve, welcher innerhalb eines isolierten schmalen Absorptionsstreifens liegt, in seinem Verlauf durch das Absorptionsgebiet experimentell zu verfolgen. Der Erfahrung sind nur die in der Nähe eines Absorptionsstreifens außerordentlich rasch sich ändernden, normal verlaufenden Brechungsexponenten zugänglich. Auf diese Weise ist z. B. von J. Koch die oben erwähnte anomale Dispersion in CO, CO_2 und CH_4 festgestellt worden; auch im Fall des Joddampfes ist die Feststellung „anomaler Dispersion“ in diesem Sinne zu verstehen.

Demgemäß tritt auch die Erscheinung der anomalen Dispersion am besten in solchen Dämpfen und Gasen auf, in denen schmale, isolierte Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum vorzukommen pflegen. Dies ist bekanntlich in leuchtenden und nichtleuchtenden Alkalidämpfen, im leuchtenden, in geeigneter Weise elektrisch erregten und selektiv absorbierenden Wasser-

Digitized by Google

stoff[1]) und in dem gleichfalls im elektrischen Bogen leuchtenden und absorbierenden Quecksilberdampf[2]) der Fall. Die Erscheinung der selektiven Absorption und anomalen Dispersion in anderen elektrisch erregten Gasen zu realisieren, ist, so viel mir bekannt, noch nicht gelungen.

Zur Untersuchung der anomalen Dispersion in leuchtenden Dämpfen hat man früher allgemein die von Fraunhofer[3]) angegebene Methode der gekreuzten Prismen angewandt. Der Dampf spielte dabei die Rolle eines der Prismen, und Kundt[4]), Winkelmann[5]), Becquerel[6]), Ebert[7]), Lummer und Pringsheim[8]) und Schön[9]) haben sich bemüht, dem Dampf die Form eines Prismas mit meßbarem Prismenwinkel zu geben, ohne jedoch zu positiven Ergebnissen in dieser Hinsicht gelangen zu können. Alle diese Versuche lassen die „Methode der gekreuzten Prismen" als ein für Demonstrationszwecke und qualitative Untersuchungen sehr geeignetes, jedoch für absolute Messungen unbrauchbares Verfahren erscheinen. Spätere Beobachtungen am Na-Dampf [R. W. Wood[10]), S. Loria[11])] zeigten nämlich, daß es bei der prismatischen Wirkung des Dampfes nicht auf die Gestalt der Schicht, sondern auf die Verteilung ihrer Dichte ankommt. Verdampft man metallisches Natrium oder ein anderes Alkalimetall in einem hoch evakuierten, mit Glas- oder Quarzfenstern luftdicht verschlossenen Rohre, so wirkt der Dampf prismatisch, wenn das Rohr ungleichmäßig, etwa in der Mitte, einseitig, von unten erwärmt und von oben gekühlt wird. Mit Hilfe eines solchen Pseudoprismas sind von R. W. Wood am Na-Dampf, von P. V. Bevan[12])

---

1) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 550 (1908). R. Ladenburg u. S. Loria, ebenda **10**, 858 (1908). R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 250 (1912).

2) P. P. Koch u. W. Friedrich, Phys. Zeitschr. **12**, 1193 (1911).

3) Fraunhofer, Denkschr. d. Münchener Akad. **8**, 11 (1821).

4) A. Kundt, Pogg. Ann. **142**, 163 (1871); **143**, 149, 259 (1871); **144**, 128 (1872).

5) A. Winkelmann, Wied. Ann. **32**, 439 (1877).

6) H. Becquerel, C. R. **127**, 647, 899 (1898); **128**, 145 (1899).

7) H. Ebert, Phys. Zeitschr. **4**, 473 (1903); Boltzmann-Festschr., S. 448.

8) O. Lummer u. E. Pringsheim, Phys. Zeitschr. **4**, 430 (1903).

9) J. Schön, Diss. Leipzig (1907).

10) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **69**, 157 (1901); Phil. Mag. **3**, 128, 359 (1902); Phys. Zeitschr. **3**, 230 (1902); Phil. Mag. **8**, 293 (1904).

11) S. Loria, Krakauer Anz., Juni 1909; Ann. d. Phys. **30**, 240 (1909).

12) P. V. Bevan, Phil. Mag. **18**, 407 (1909); **19**, 200 (1910); Proc. Roy. Soc. **82**, 421 (1910); **84**, 209 (1911); **85**, 58 (1911).

Digitized by Google

an K-, Li- und Rb-Dämpfen relative Messungen der Brechungsexponenten in der Nähe der Absorptionslinien ausgeführt worden. Wird jedoch dasselbe Rohr gleichmäßig erwärmt, etwa in einem elektrischen Ofen auf die Verdampfungstemperatur des in seinem Inneren sich befindenden Metalls erhitzt, dann ist die Dichteverteilung derart, daß die Dampfschicht sich dem Licht gegenüber geradezu wie eine planparallele Platte verhält und in den Strahlengang eines interferenzfähigen monochromatischen Lichtbündels gebracht werden kann, ohne das Interferenzbild zu verzerren. Dieses Verfahren wurde zuerst von R. W. Wood zur Bestimmung der absoluten Brechungsexponenten des Na-Dampfes benutzt; später wurde es von S. Loria und auch von D. Roschdestwensky[1]) mit der Pucciantischen Methode der horizontalen Streifen im kontinuierlichen Spektrum kombiniert. Während jedoch sowohl Wood wie Loria schon im Abstand von etwa 15 bis 20 Å.-E. von der Mitte des Absorptionsgebietes ihre absoluten Messungen infolge allzu steilen Dispersionsverlaufes aufgeben mußten, konnte Roschdestwensky mit Hilfe seiner stark dispergierenden Apparate und seiner sinnreichen „Hackenmethode“ ganz dicht an die Absorptionslinie herantreten und in dem theoretisch interessanten Spektralgebiet seine Messungen ausführen.

Wir wollen auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung dieser, die anomale Dispersion in Gasen und Dämpfen betreffenden Untersuchungen nicht näher eingehen, verweisen auf die oben zitierten Originalabhandlungen und wenden uns der Diskussion einiger ihrer Resultate zu.

In bezug auf das uns interessierende Problem der Atomstruktur sind die Ergebnisse derartiger Untersuchungen in doppelter Hinsicht von Interesse: Einerseits gestatten sie, durch die Prüfung der theoretischen Formel die Brauchbarkeit und Berechtigung der allgemeinen Ansätze zu erproben; andererseits aber tragen sie auch zur näheren Charakteristik der „Dispersionselektronen“ bei. Im Jahre 1899 wies Lord Kelvin[2]) darauf hin, daß die von Becquerel gesammelten Beobachtungen qualitativ gut mit der Gleichung

$$\nu^2 - 1 = 4\pi \sum \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}; \qquad D = \frac{e^2 N}{m} \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 c_0^2}$$

---

[1]) D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. 39, 307 (1912).

[2]) Lord Kelvin, Phil. Mag. 47, 302 (1899).



Digitized by Google

übereinstimmen. Um die Theorie auch quantitativ mit der Erfahrung zu vergleichen, hat Wood seine absolut gemessenen Brechungsexponenten zur Prüfung der eingliedrigen Dispersionsformel, welche man erhält, wenn man die beiden D-Linien durch einen fiktiven Absorptionsstreifen bei $\lambda_0 = 589{,}3\,\mu\mu$ ersetzt, verwendet und eine ziemlich gute Übereinstimmung gefunden.

Wie jedoch die späteren Untersuchungen von Loria, Roschdestwensky und Bevan erwiesen haben, stimmt die volle, zweigliedrige Dispersionsformel, die beiden Eigenschwingungen ($\lambda_{01} = 589{,}0\,\mu\mu$, $\lambda_{02} = 589{,}6\,\mu\mu$) Rechnung trägt, viel besser mit der Erfahrung überein.

Durch die Heranziehung mehrgliedriger Dispersionsformeln ist auch die Möglichkeit geboten worden, den Einfluß der einzelnen Glieder jedes Linienpaares auf den Dispersionsverlauf des Brechungsexponenten der Alkalidämpfe miteinander zu vergleichen. Der Unterschied im Verhalten beider D-Linien ist zum erstenmal von Becquerel bemerkt worden; er tritt auch auf allen mit der Methode der gekreuzten Prismen aufgenommenen Photogrammen der anomalen Dispersion im Na-Dampf sehr deutlich hervor. Es lag nahe, diesen Unterschied an der Hand des quantitativen Beobachtungsmaterials zahlenmäßig durch das Verhältnis der Anzahl beider Elektronenarten auszudrücken.

Loria gab für das Verhältnis N_2/N_1 die Zahl

$$1{,}3$$

an. Da jedoch diese Messungen in ziemlich großer Entfernung von der Absorptionslinie ausgeführt worden sind, ist diese Zahl sicher zu klein. Näher an die Absorptionslinien heranreichende Messungen von Roschdestwensky haben nämlich für dieses Verhältnis die Zahl

$$1{,}98$$

ergeben. Damit stimmt der von Füchtbauer und Schell[1]) durch Absorptionsmessungen bestimmte Wert

$$2{,}03,$$

wie auch der von Gouy[2]) aus Emission in Flammen viel früher schon gefundene Wert

$$1{,}9 \text{ bis } 2,$$

sehr gut überein.

---

[1]) Füchtbauer u. Schell, Phys. Zeitschr. 14, 1164 (1913).

[2]) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. 18, 70 (1879).

Digitized by Google

Interessant ist die Tatsache, daß **Gouy** für das violette Linienpaar des Rubidiums (420,2 und 421,5 $\mu\mu$) das Verhältnis

2,9

gefunden hatte, während für das entsprechende Linienpaar des Cäsiums (459,3 und 455,5 $\mu\mu$) **Füchtbauer** und **Hoffmann**[1]) eine nicht weit von

3

abweichende Zahl angeben. Für das noch kürzere Linienpaar des Cäsiums (388,9 und 387,7 $\mu\mu$) soll dieses Verhältnis einen noch größeren, an

4

heranreichenden Wert erreichen.

Falls diese Angaben durch weitere Experimente bestätigt werden sollten, wäre darin wahrscheinlich eine Andeutung einer bemerkenswerten Serienregel zu suchen. Es scheint nämlich, als ob das Verhältnis der Elektronenzahl der kurzwelligeren zu der der langwelligeren Linie jedes Paares sich innerhalb einer Serie mit der Ordnungszahl regelmäßig ändere.

Man hat versucht, auf Grund der Dispersionsmessungen die Zahl der am Dispersionsvorgang teilnehmenden Teilchen näher zu bestimmen. In fast allen Fällen erweist sich diese Zahl als ein kleiner Bruchteil der im Dampf oder Gas tatsächlich vorhandenen Moleküle. Den Bruch, der das Verhältnis der optisch wirksamen Elektronen zur Gesamtzahl der Atome bzw. Moleküle darstellt, kann man als Maß der „optischen Ionisation" der Substanz betrachten. Eine (allerdings rohe) Schätzung dieser Größe im Fall des gesättigten Na-Dampfes bei etwa 400° ergab[2]) für die den D-Linien entsprechenden Dispersionselektronen den Wert

$$\frac{1}{200}\,(D_1) \quad \text{bzw.} \quad \frac{3}{400}\,(D_2).$$

Hallo[3]) und **Geiger**[4]) fanden ähnliche Zahlen für leuchtenden Natriumdampf.

Noch schwächer ist die „optische Ionisation" im Kaliumdampf. Nach **Bevan** ist sie z. B. für die Absorptionslinien 404,7, 404,4 $\mu\mu$ durch den Bruch $\frac{1}{2000}$ gegeben. Aus den oben erwähnten Messungen

[1]) **Füchtbauer** u. **Hoffmann**, Phys. Zeitschr. **14**, 1168 (1913).
[2]) S. **Loria**, l. c.
[3]) **Hallo**, Arch. Néerl. **10**, 148 (1905).
[4]) L. **Geiger**, Ann. d. Phys. **23**, 790 (1907).

Digitized by Google

der anomalen Dispersion von Ladenburg und Loria wie auch aus den von Ladenburg später ausgeführten Bestimmungen der Magnetorotation im leuchtenden Wasserstoff ergab sich für die H_2-Linie etwa die Zahl $\frac{1}{50000}$. J. Becquerel[1]) gibt für die feinen Absorptionslinien einiger seltener Erden $\frac{1}{10^8}$ an. Auf Grund seiner Messungen der Absorption im Na-Dampf schließt dagegen Füchtbauer, daß alle Na-Teilchen am Absorptionsvorgang beteiligt sind. Fredenhagen[2]) kommt auch zu der Ansicht, daß die aus Dispersionsmessungen erhaltenen Werte infolge ungleichmäßiger Dichteverteilung zu gering sind.

Aus den Untersuchungen von Bevan und R. Ladenburg geht weiter hervor, daß die Zahl der Dispersionselektronen einer gewissen Kategorie keineswegs von den physikalischen Bedingungen der Emission und Absorption unabhängig ist. Sie soll z. B. nach Bevan von der Temperatur des nichtleuchtenden, selektiv absorbierenden Dampfes abhängig sein, und Ladenburg hat die Abhängigkeit dieser Größe von dem Gasdruck und der Stromamplitude feststellen können. Demgegenüber glaubt jedoch Füchtbauer, durch seine Messungen der Absorption im Na-Dampf die Unabhängigkeit der am Absorptionsvorgang beteiligten Elektronenzahl vom Druck bewiesen zu haben.

Es muß auch hervorgehoben werden, daß diese Größe (N) ceteris paribus noch für jede Elektronenart anders zu sein scheint. Aus den Angaben von Bevan und Ladenburg berechnete Schaefer[3]) folgende Werte für die sogenannte Zahl von Dispersionselektronen jeder Linie in relativen Einheiten:

Na		Rb		K		H_2	
λ in $\mu\mu$	N	λ in $\mu\mu$	N	λ in $\mu\mu$	N	λ in $\mu\mu$	N
589,0	460,0	780,5	2950,0	769,9	6550,0	656,3	4,8
330,2	5,8	420,1	28,5	404,7	33,1	486,1	1,0
285,2	1,0	358,7	5,0	344,7	3,1		
		334,8	1,8	321,7	1,0		
		322,8	1,6				
		315,8	1,0				

[1]) J. Becquerel, Le Radium 7, 236 (1910).
[2]) K. Fredenhagen, Phys. Zeitschr. 14, 1047 (1913).
[3]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 41, 866 (1913).

Digitized by Google

D. h. die Zahl der Elektronen *i* ter Gattung, oder die Zahl der die *i* te Spektrallinie einer Serie aussendenden Teilchen nimmt mit wachsender Ordnungszahl (*i*) gesetzmäßig ab. Es ist bemerkenswert, daß Schaefer dieses Abnehmen jener charakteristischen Größe mit der wachsenden Ordnungszahl der aufeinander folgenden Glieder einer Serie als eine Konsequenz seiner theoretischen Betrachtungen früher schon vorausgesagt hat[1]). Diesen Betrachtungen liegt aber eine von der in der heutigen Dispersionstheorie üblichen Anschauung abweichende Voraussetzung zugrunde, daß die Emission verschiedener Linien einer Serie nicht auf verschiedene, voneinander unabhängige Elektronenarten, sondern auf ein einheitliches Gebilde zurückzuführen ist.

In der Einleitung haben wir die Frage gestellt: Was kann über die Struktur des Atoms auf Grund der Kenntnis der Schicksale einer Lichtwelle in der Materie ausgesagt werden? Eine derartige Frage erscheint uns heutzutage weder ungerechtfertigt, noch zu kühn; wir sind schon gewohnt, auf anderen Gebieten physikalischer Forschung (Radioaktivität, Ionisation, Magneto- und Elektrooptik) nach einem Atommodell zu suchen, mit Atommodellen zu arbeiten. Wollten wir aber jetzt schon mit Hilfe der über Refraktion und Dispersion in Gasen gesammelten Erfahrungen an die Beantwortung dieser Frage herantreten, so würden wir kaum imstande sein, eine befriedigende Antwort zu geben. Alles, was wir über die Anzahl der Dispersionselektronen in den Gasatomen und über die Eigenfrequenz ihrer freien, ungedämpften Schwingung erfahren haben, und sogar das, was wir über das Dissipationsglied der Schwingungsgleichung eines gebundenen Elektrons aus den Absorptionsmessungen erfahren zu können hoffen, würde an und für sich zur Konstruktion eines Atommodelles kaum ausreichen.

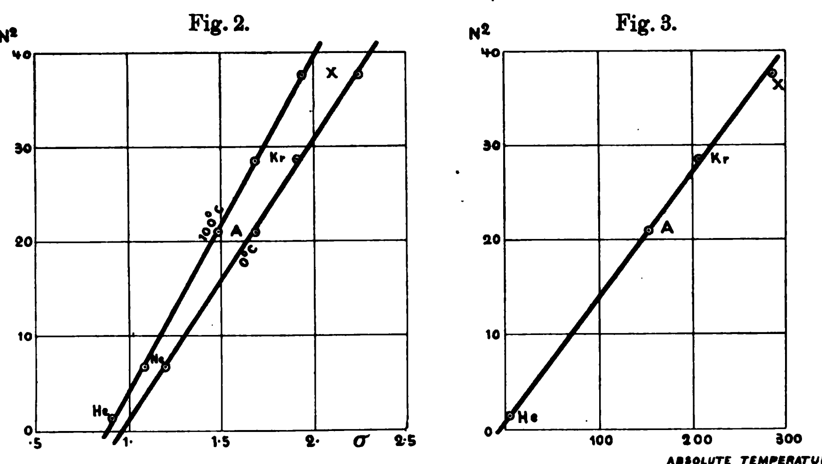
Allerdings fehlt es schon heute nicht an — wenigstens teilweise erfolgreichen — Versuchen, eine Beziehung zwischen der Refraktion und einigen Molekulargrößen herzustellen. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Beziehungen, die von Cuthbertson[2]) zwischen der Anzahl der Dispersionselektronen (N) pro Atom und dem Radius der Wirkungssphäre (σ), der kritischen

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **28**, 421 (1908); **29**, 715 (1909); **32**, 883 (1910).
[2]) C. Cuthbertson, Phil. Mag. **24**, 69, (1912).


Digitized by Google

UNIV. OF CALIFORNIA

Temperatur (T_c) und dem Sutherlandschen Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung (C) bemerkt worden sind. Bildet man nämlich ein Diagramm, dessen x-Achse die Quadratwurzel der relativen mittleren Wellenlänge[1]), und dessen y-Achse die Anzahl der Dispersionselektronen pro Atom enthält, so findet man die dem He, Ne, Ar, Kr, Xe entsprechenden Punkte auf einer geraden Linie. Berücksichtigt man, daß nach der kinetischen Gastheorie die Quadratwurzel der mittleren freien Weglänge dem Radius der Wirkung umgekehrt proportional ist, so folgt, daß eine



entsprechende lineare Beziehung auch zwischen N und $\frac{1}{\sigma}$ hergestellt werden kann.

Weitere Berechnungen ergaben, daß die Quadrate der relativen Zahl der „Dispersionselektronen" (N^2) proportional sind den um eine konstante Größe verminderten Radien der Wirkungssphäre der Atome. Die Konstante beträgt etwa $^{95}/_{100}$ des Radius der Wirkungssphäre des Heliumatoms bei 0° (Fig. 2).

Verbindet man in ähnlicher Weise N^2 mit den absoluten kritischen Temperaturen dieser Gase, so finden sich wiederum alle für He, Ar, Kr und Xe geltenden Punkte auf einer Geraden, die dicht am Anfangspunkt des Koordinatensystems vorbeiläuft und für die kritische Temperatur des Neons etwa den Wert 46° abs. ergeben würde (Fig. 3).

---

1) Nach den Angaben von A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. [A] 83, 516; 84, 181 (1910).

Digitized by Google

Mit Hilfe dieser Relationen läßt sich also offenbar auch eine einfache lineare Beziehung zwischen der absoluten kritischen Temperatur und dem Radius der Wirkungssphäre für die genannten Gase ableiten.

Auf ähnliche Weise konnte Cuthbertson zeigen, daß im Ar, Kr und Xe die Sutherlandsche Konstante C, welche in der bekannten Formel

$$\eta = Const \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}}$$

figuriert und ein Maß für die zwischen den Teilchen wirkenden anziehenden Kräfte darstellt, dem Quadrate der Elektronenzahl (N^2) angenähert proportional ist.

Die hier angedeuteten Beziehungen sind — wenngleich nur auf die allereinfachsten einatomigen Gase beschränkt — insofern von Interesse, daß sie die Rolle, welche den Dispersionselektronen beim Spiel der Kräfte zwischen den Atomen zukommt, von rein physikalischer Seite zu beleuchten gestatten. Nähere Aufklärung kann jedoch erst dann erwartet werden, wenn es gelingt, ein einfaches und auf anderen Forschungsgebieten bewährtes Atommodell (etwa das Thomsonsche oder Rutherfordsche) für optische und magnetooptische Erscheinungen zu verwerten. Der erfolgreiche Versuch von Bohr[1]) weist schon ermutigend auf diesen Weg hin, und in dem jüngst publizierten Vortrag vor der Röntgen Society hat auch A. W. Porter[2]) die Cuthbertsonsche Regel der „ganzzahligen Verhältnisse“ im Falle der valenzlosen Elemente (He, Ne, Ar, Kr, Ne) von diesem Standpunkte aus zu interpretieren versucht.

---

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 1913.

[2]) A. W. Porter, Journ. of the Röntgen Society **10** (38), 1 (1914).

Digitized by Google

ine
ıen
ten

im
ler

en
/2)

ur
rn
en
in
ng
n-
ell
ıd
ıe
n,
ty
z-
e,
ın

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

10-13-22

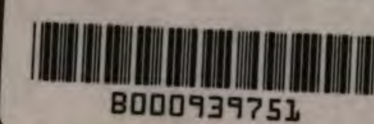
REC. CIR. NOV 26 1985

FEB 26 1986

20m-1,'22

Digitized by Google

YC 1114



302223
QC485
L6
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY



Digitized by Google


Digitized by Google